

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

ANDRE BRENDEL

ETUDE DE L'HYDROGENATION DE L'ACETONE SUR LE NICKEL DE RANEY
EMPOISONNE PAR LA THIOUREE

Soutenue le 22 Décembre 1972 devant la Commission d'Examens

MM. J. TOUSSET

Président

M.V. MATHIEU

B. IMELIK

Examineurs

P. BUSSIÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552611_0015

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

ANDRE. BRENDL

ETUDE DE L'HYDROGENATION DE L'ACETONE SUR LE NICKEL DE RANEY
EMPOISONNE PAR LA THIOUREE

Soutenue le 22 Décembre 1972 devant la Commission d'Examens

MM. J. TOUSSET

Président

M. V. MATHIEU

B. IMELIK

Examineurs

P. BUSSIERE

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	N.
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférence agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M.P. IZAUTE

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de radiochimie de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Je remercie Monsieur le Professeur M. PRETTRE pour m'avoir accueilli dans cet Institut.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur B. IMELIK, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui nous a fait bénéficier de son expérience par ses critiques et ses conseils.

Que Monsieur P. BUSSIERE, Maître de Recherche au C.N.R.S., trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir donné accès aux moyens matériels de son laboratoire et pour m'avoir accordé son appui en toutes circonstances.

Je remercie Monsieur J. TOUSSET, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, Monsieur M.V. MATHIEU, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard, ainsi que Messieurs B. IMELIK et P. BUSSIERE d'avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire.

Monsieur P. FOUILLOUX, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a considérablement facilité et guidé mon travail par sa patience, ses suggestions et ses précieux conseils. Je l'en remercie très vivement.

Monsieur G. MARTIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a réalisé une série de mesures portant sur le magnétisme. Il m'a fait bénéficier de sa compétence pour l'interprétation des résultats. Qu'il en soit remercié.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes camarades de laboratoire, et en particulier à Messieurs CANDY et BLANC pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés, ainsi qu'à mes camarades, préparant une thèse de 3e cycle, pour le climat de sympathie qu'ils ont su créer et dans lequel ce travail a été accompli.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - ETUDE DU CATALYSEUR.....	3
I - Introduction.....	3
II - Préparation.....	3
III - Analyse chimique.....	4
IV - Mesure de la masse des échantillons.....	5
V - Aire spécifique, porosité et détermination du nombre de sites superficiels.....	5
VI - Etude de la quantité d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur et des propriétés magnétiques du nic- kel de Raney.....	6
VII - Etude du catalyseur aux rayons X.....	8
VIII - Conclusion.....	9
<u>CHAPITRE II</u> - ETUDE DE L'EMPOISONNEMENT DU NICKEL DE RANEY PAR LA THIOUREE.....	10
I - Introduction.....	11
II - Méthode de mesure de la quantité adsorbée.....	12
III - Partie expérimentale.....	13
1 - Solutions constituant le milieu réactionnel.	13
2 - Appareillage.....	13
3 - Mode opératoire.....	13
4 - Mesure de la radioactivité de la phase li- quide.....	14
5 - Précision des mesures de radioactivité.....	15
IV - Résultats expérimentaux.....	17
1 - Empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée marquée au soufre 35.....	17
2 - Empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée marquée au carbone 14.....	18
3 - Comparaison des résultats expérimentaux ob- tenus avec le soufre 35 et le carbone 14....	18
V - Conclusion.....	19

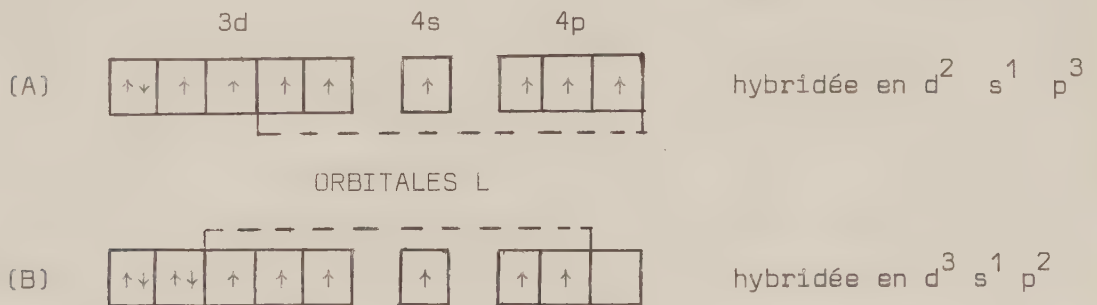
	Pages
<u>CLAPITRE III</u> - ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE LA QUAN-	
TITE D'HYDROGENE DESORBE PAR LE CATALYSEUR EM-	
POISONNE.....	21
I - Introduction.....	21
II - Mode opératoire.....	21
III - Mesure de la quantité d'hydrogène désorbé sous	
vide pour les catalyseurs partiellement ou tota-	
lement recouverts de catalyseurs.....	22
IV - Comparaison des propriétés magnétiques des cata-	
lyseurs vierge et empoisonnés.....	24
V - Conclusion.....	25
<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU NICKEL DE	
RANEY EMPOISONNE PAR LA THIOUREE.....	27
A - HYDROGENATION DE L'ACETONE EN PRESENCE DE NICKEL DE	
RANEY.....	27
I - Introduction.....	27
II - Appareillage.....	27
III - Mode opératoire.....	29
1 - Variation de l'activité catalytique du nic-	
kel de Raney avec les conditions expérimen-	
tales.....	29
2 - Mise en route d'une réaction.....	30
IV - Résultats expérimentaux.....	30
B - ETUDE DE L'HYDROGENATION DE L'ACETONE EN PRESENCE DE	
NICKEL DE RANEY EMPOISONNE PAR LA THIOUREE.....	31
I - Introduction.....	31
II - Mode opératoire.....	32
III - Résultats expérimentaux.....	32
IV - Conclusion.....	33
<u>DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION</u>	35
I - Adsorption de la thiourée sur le nickel de Raney	35
II - Etude de l'hydrogène désorbé par le catalyseur	
vierge partiellement ou totalement empoisonné...	35
III - Hydrogène lié aux sites superficiels et activité	
catalytique du nickel de Raney.....	36
IV - Conclusion.....	37
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	39

INTRODUCTION

Au cours d'une réaction chimique, l'adsorption d'un ou des réactifs sur le catalyseur est une étude indispensable de l'étude du mécanisme réactionnel.

Les métaux doués de propriétés catalytiques intéressantes, sont en général les métaux de transition. En ce qui les concerne, le déficit d'électrons des couches électroniques externes expliquerait la chimisorption.

Le nickel, par exemple, a la structure électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. A l'état fondamental, la couche 3d est incomplète. Pour la saturer, il faut fournir deux électrons supplémentaires : l'atome de nickel a donc deux électrons célibataires. Le métal cristallise dans le système cubique à faces centrées où chaque atome est entouré de six voisins. Les atomes de nickel sont nécessairement à l'état excité. Selon PAULING (1), les atomes du cristal présente leur structure électronique externe sous les formes (A) et (B) :



La cohésion du cristal est due aux orbitales L qui assurent les liaisons entre les atomes du réseau. Les électrons restant ne donnent lieu à une liaison chimique que s'ils sont célibataires, comme dans la structure (A). A l'intérieur du cristal, les orbitales électroniques ne se satureront pas faute de partenaire, tandis qu'à la surface du cristal, des électrons pourront s'apparier donnant naissance aux produits chimisorbés.

Cette structure électronique est aussi à l'origine des propriétés magnétiques du nickel. Au cours de la chimisorption la saturation des couches électroniques externes fera varier les propriétés magnétiques du catalyseur étudié. La mesure de l'aimantation à saturation permettra de connaître le nombre de liaisons ainsi créées.

La quantité de réactif chimisorbé dépend de la réactivité de l'adsorbat vis-à-vis du catalyseur. La quantité d'acétone adsorbée irréversiblement sur le nickel de Raney est cent fois plus petite que la quantité d'alcool allylique, isomère de l'acétone, chimisorbé par ce même solide (2 et 3). Cette adsorption s'accompagne de l'hydrogénation de l'alcool allylique en n-propanol et de son isomérisation en propionaldéhyde (3). Il semble donc que le catalyseur possède plusieurs sortes de sites superficiels ne jouant pas le même rôle.

L'empoisonnement des sites actifs du catalyseur permet d'inhiber une réaction, puisque les sites actifs du catalyseur seront perturbés. Mais il est certain que la texture et la composition chimique de celui-ci jouent aussi un rôle.

Après avoir préparé un lot de nickel Raney, nous avons déterminé la composition chimique et l'aire spécifique du solide obtenu.

Nous avons ensuite empoisonné ce catalyseur par de la thiourée. L'emploi de molécules de thiourée marquées au soufre 35 et au carbone 14 nous a permis de mettre en évidence la décomposition de la thiourée au cours de l'adsorption pour des concentrations assez fortes.

Puis, nous avons comparé les propriétés magnétiques du nickel de Raney empoisonné par différentes quantités de thiourée. Simultanément, nous avons mesuré les quantités d'hydrogène qui restaient fixées sur le catalyseur après chaque addition de poison.

Enfin la réaction d'hydrogénation de l'acétone sur le nickel de Raney empoisonné par la thiourée a été étudiée. Nous avons pu déterminer le pourcentage de sites superficiels participant à la réaction connaissant, grâce à l'empoisonnement, le nombre total de sites superficiels du catalyseur.

CHAPITRE I

ETUDE DU CATALYSEUR

I. INTRODUCTION.

Le nickel de Raney a été très étudié depuis sa découverte. Ces travaux ont eu pour but soit d'établir son aptitude à catalyser une réaction, soit, cette aptitude étant établie, de préparer le catalyseur le plus actif possible. Pour une réaction donnée, les résultats sont liés à la composition finale des nickels préparés (4). Pour un catalyseur donné, la composition chimique de ce dernier dépend de l'alliage de départ formé de plusieurs phases solides qui n'ont pas la même réactivité lors de l'attaque de l'alliage par une solution alcaline. Les conditions mêmes de cette attaque influent sur la teneur finale en aluminium et en alumine dans le solide obtenu. Nous avons donc préparé un lot de nickel de Raney en quantité suffisante pour que tous les échantillons nécessaires à toutes les expériences proviennent de la même préparation de catalyseur.

II. PREPARATION.

L'alliage de départ est formé de nickel et d'aluminium très purs ; il titre 46 % de nickel. La méthode suivie permet d'éliminer la plus grande partie de l'aluminium initialement présent dans l'alliage et de l'alumine qui se forme pendant la préparation du catalyseur (5). On ajoute l'alliage de départ par petites portions à une solution de soude 6N. Après cessation de l'effervescence, on porte à l'ébullition sous reflux dans un réacteur pendant deux heures. Une fois décanté, le résidu solide résultant de cette attaque est lavé dans la soude normale bouillante. Puis, il est remis à bouillir dans la soude 6N pendant deux heures. Le catalyseur ainsi obtenu est lavé dans des solutions bouillantes de soude de concentrations

décroissantes. Le dernier lavage a lieu dans une solution de soude normale bouillante et on conserve le produit obtenu dans la soude normale.

III. ANALYSE CHIMIQUE.

Le nickel de Raney étant pyrophorique, on le conserve et on le manipule toujours en milieu aqueux. Après l'avoir retiré de la soude normale dans laquelle il est conservé, le catalyseur est introduit dans l'eau permutée grâce à un aimant gainé de verre. Le solide est lavé dans l'eau distillée jusqu'à neutralité. Le nickel de Raney est ensuite introduit dans une ampoule de verre Pyrex préalablement tarée qu'on peut monter sur une rampe à vide. On porte l'échantillon à 100°C après avoir atteint un vide de 10^{-3} torr dans l'ampoule. La partie de l'ampoule contenant le catalyseur est scellée sous vide sans apport de verre. Les deux parties de l'ampoule sont alors pesées : une simple soustraction donne la masse du solide qu'on va analyser.

La partie de l'ampoule contenant l'échantillon est ensuite brisée dans une solution brome-méthanol afin de doser les constituants de l'alliage selon une méthode déjà décrite (6). Le nickel et l'aluminium métalliques sont dissous dans la solution alors que l'oxyde de nickel et l'alumine restent sous forme de résidu solide. Pour notre échantillon, la quantité de résidu solide obtenu est pratiquement nulle. On dose ensuite le nickel et l'aluminium à l'état métallique par complexométrie. Des résultats de cette analyse peuvent se résumer par le tableau I où les teneurs sont exprimées en pour cent du poids total.

TABLEAU I

Composés métalliques		
Ni	Al	Na
94,5 %	4,7 %	0,18 %

Ce catalyseur contient donc encore de l'aluminium à l'état métallique mais toute l'alumine formée au cours de la préparation a disparu. La précision des méthodes de dosage n'a pas permis de doser les oxydes présents dans le solide.

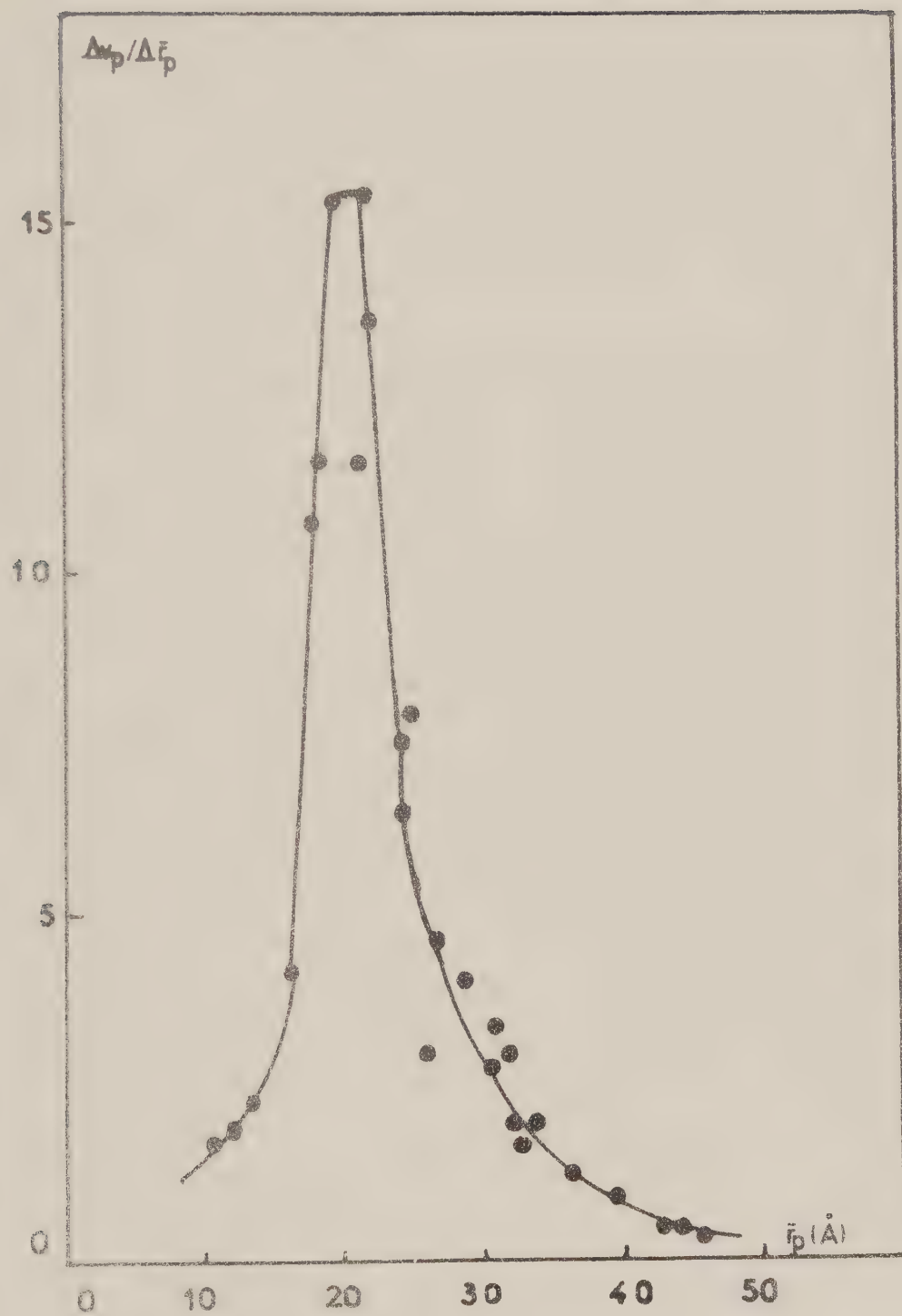


Figure 1 : Distribution des rayons de pores dans le nickel de Raney.

IV. MESURE DE LA MASSE DES ECHANTILLONS.

Pour éviter l'oxydation du catalyseur, on le pèse, après l'avoir lavé dans l'eau distillée, dans un picnomètre rempli d'eau. La différence entre les poids du picnomètre contenant le nickel et du picnomètre rempli d'eau pure est proportionnelle au poids de nickel. Il suffit donc de déterminer une fois pour toute ce facteur de proportionnalité. Pour cela, on transfère la quantité d'échantillon ainsi pesé dans une ampoule en verre Pyrex. On opère ensuite comme au paragraphe précédent pour déterminer la masse réelle de solide.

V. AIRE SPECIFIQUE, POROSITE ET DETERMINATION DU NOMBRE D'ATOMES SUPERFICIELS.

Pour déterminer l'aire spécifique du nickel de Raney, nous avons utilisé une méthode volumétrique. Le gaz employé est de l'azote.

Nous avons d'abord traité le catalyseur sous vide à température ambiante et dès que le vide est atteint le vase Dewar dans lequel est placé l'ampoule contenant l'échantillon, est rempli d'azote liquide.

Le traitement des données de l'adsorption suivant la transformée de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (7) permet de calculer une aire spécifique de 95 m^2 par gramme de catalyseur. Si on désorbe le catalyseur sous vide et qu'on porte le solide à une température de 100°C on trouve, après adsorption d'azote une aire spécifique de 98 m^2 par gramme.

La présence d'une hystérésis lors de l'isotherme d'adsorption d'azote traduit l'existence d'une porosité ouverte. Si V_p représente le volume des pores de rayon moyen $\bar{r}_p$, volume calculé, à partir de la quantité d'azote libéré lors de la désorption, à l'aide de la méthode de BARETT, JOYNER et HALENDA (8), la figure 1 représentant la fonction $\Delta V_p / \Delta \bar{r}_p = f(\bar{r}_p)$, donne la fréquence des rayons de pores. On voit que les pores ayant un diamètre de pore de $42 \text{ \AA}$ sont les plus nombreux.

Selon SASSOULAS (5), le nickel de Raney cristallise dans le système cubique à faces centrées. Si on suppose qu'à la surface du catalyseur il y a équirépartition des plans (100), (110) et (111), le nombre d'atomes superficiels du solide peut être calculé à partir de l'aire spécifique connaissant le paramètre de la maille cristalline qui est de $3,52 \text{ \AA}$.

D'après la figure 1, le plan (100) est tel que chaque maille y occupe une aire de $12,39 \text{ \AA}^2$. Les mailles des plans (110) et (111) ont des aires respectives de $17,52 \text{ \AA}^2$ et de $10,73 \text{ \AA}^2$. Chaque plan contient deux

atomes par maille. Soit S_T la surface définie par l'égalité suivante :

$$S_T = S_{100} + S_{110} + S_{111} = 40,64 \text{ \AA}^2$$

Dans la surface S_T il y a six atomes de nickel : chaque atome recouvre en moyenne une surface de $6,77 \text{ \AA}^2$. Un gramme de catalyseur occupant 95 m^2 contient donc $1,40 \cdot 10^{21}$ atomes superficiels.

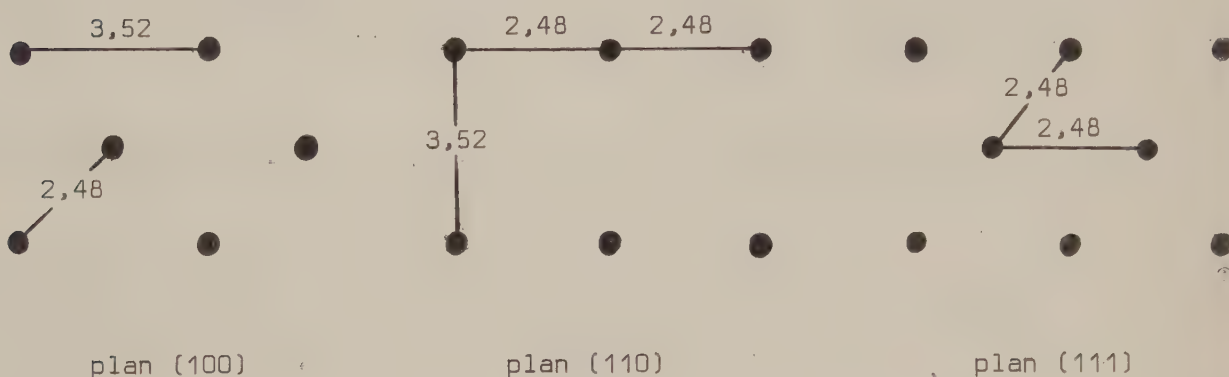


Figure 2 : Principaux plans du réseau cristallin du nickel

VI. ETUDE DE LA QUANTITE D'HYDROGENE ADSORBE SUR LE CATALYSEUR ET DES PROPRIETES MAGNETIQUES DU NICKEL DE RANEY.

Le nickel de Raney est d'abord lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité puis tassé dans un tube de verre raccordé à une canne de verre Pyrex, fermée par un robinet. L'ensemble peut être monté soit sur une rampe à vide pour effectuer des mesures de thermodésorption d'hydrogène, soit sur un électroaimant afin de déterminer le coefficient d'aimantation à saturation σ_s du nickel de Raney selon une méthode déjà décrite (9).

La figure 3 représente le volume d'hydrogène désorbé sous vide pour des paliers de températures de plus en plus élevés. Chaque palier dure une quarantaine de minutes : à la fin de ce palier, la vitesse de désorption du gaz devient négligeable. La canne de verre est, à ce moment là, séparée de la rampe à vide puis montée sur un électroaimant pour suivre les variations de σ_s en fonction de la quantité d'hydrogène désorbé.

Lorsque le catalyseur est débarrassé de tout l'hydrogène fixé sur le solide au cours de sa préparation, σ_s est alors égale à $31,2 \text{ uem cgs}$. Les atomes de nickel ont donc un moment magnétique μ égal à $\frac{0,606 \cdot 8 \cdot 31,2}{54,4}$

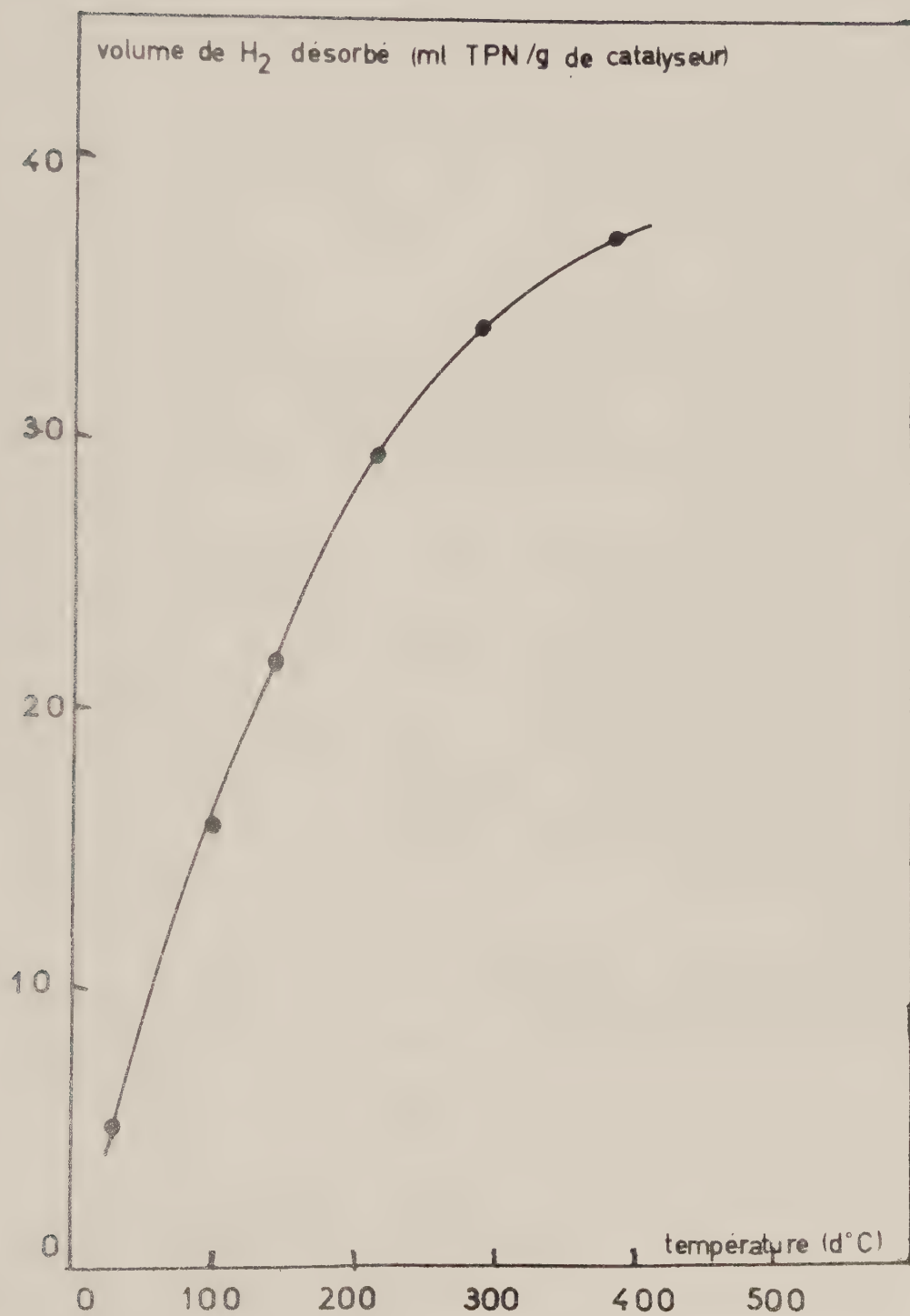


Figure 3 : Volume d'hydrogène désorbé sous vide en fonction de la température.

soit $0,35 \beta$ (β est le magnéton de BOHR, $0,606 \beta$ et $54,4$ représentent respectivement le moment magnétique et l'aimantation à saturation du nickel massif). Lorsque tout l'hydrogène a été désorbé, σ_s est inférieur à celui du catalyseur massif. Cette diminution serait due à l'aluminium restant dans le catalyseur. Chaque atome d'aluminium échangerait ses électrons avec les atomes de nickel voisins. Si α' représente la variation du moment magnétique en magnéton de BOHR par atome de nickel, la variation $\Delta\sigma_s$ du coefficient d'aimantation à saturation sera donnée par la relation $\Delta\sigma_s = \frac{N\alpha'm}{M}$ où m et M représentent respectivement la masse d'aluminium par gramme de catalyseur et la masse atomique de l'aluminium.

Expérimentalement le calcul donne $\alpha' = 2,35$ magnétons de BOHR. Il a été démontré que si un métal non ferromagnétique est dissous dans le nickel à l'état d'impuretés, α est égal à la valence du métal dissous (10). Pour l'aluminium α' devrait donc être égal à 3. Dans le nickel de Raney, l'aluminium métallique est sous forme de solution solide plus ou moins parfaite.

La figure 4 montre qu'il existe, dans un domaine assez large, une relation linéaire entre σ_s et le volume d'hydrogène recueilli par thermodésorption. On peut l'expliquer théoriquement par la relation suivante (9) : $\frac{d\sigma_s}{dV} = \frac{N\alpha\beta}{22114}$ où α est la variation d'aimantation en magnétons de BOHR par molécule d'hydrogène adsorbée, N représentant le nombre d'Avogadro. Cette linéarité indique que le paramètre α est indépendant du taux de recouvrement en hydrogène ce qui suggère un seul état d'adsorption de ce gaz sur le catalyseur (11). La valeur de α calculée d'après cette courbe est $\alpha = 0,91 \beta$.

Si on admet que l'hydrogène est fixée sous forme d'atome sur le nickel, et que l'adsorption produit un découplage magnétique des moments des atomes du métal sur lequel le gaz se fixe on doit avoir la relation :

$$\alpha = 2 M = 2(0,35)\beta = 0,70 \beta$$

Cette valeur calculée rend assez bien compte de la valeur expérimentale trouvée. La valeur expérimentale est cependant plus élevée que la valeur théorique ce qui a déjà été observé pour des catalyseurs semblables (9). Cet écart n'est pas étonnant étant donné la simplicité des hypothèses avancées.

Nous avons désorbé 37,3 ml TPN d'hydrogène par gramme de catalyseur. Ce volume représente 1.10^{21} molécules de gaz soit 2.10^{21} sites super-

ficiels puisqu'une molécule d'hydrogène s'adsorbe sur deux sites superficiel

Supposons maintenant qu'il y ait équirépartition de la surface des plans (100), (110) et (111) du réseau cristallin à la surface du catalyseur. Un site superficiel recouvrant une aire de $6,77 \text{ \AA}^2$, $2 \cdot 10^{21}$ sites occuperont 136 m^2 par gramme de catalyseur.

Il peut aussi y avoir équirépartition de la surface des plans (100), (110) et (111) dans le réseau cristallin. Dans ce cas, il y a $10^{20}/3 (12,39 + 10,73 + 17,52)^{-1}$ soit $0,82 \cdot 10^{18}$ plans par m^2 . Pour un gramme solide, $2 \cdot 10^{21}$ sites superficiels occupent une surface de 122 m^2 car comme il y a deux atomes par plans, $1,64 \cdot 10^{18}$ atomes recouvrent un m^2 .

Quelle que soit l'hypothèse émise, l'aire spécifique calculée à partir de la quantité d'hydrogène désorbé sous vide est toujours supérieure à celle trouvée par la méthode BET. Il semble qu'il y ait un excès de gaz à la surface du catalyseur. L'empoisonnement du catalyseur par la thiourée nous permettra d'expliquer ces résultats expérimentaux.

VII. ETUDE DU CATALYSEUR AUX RAYONS X.

Le catalyseur est lavé dans l'eau distillée puis introduit dans un tube de Lindemann rempli d'eau ce qui facilite le glissement des particules du solide vers le fond du tube. Le catalyseur est ensuite tassé au moyen d'un fil de verre. Dans le tableau II nous avons répertorié les principales raies de diffraction observées. Deux raies très larges et très peu intenses sont dues au tube capillaire.

TABLEAU II

Equidistance en $\text{\AA}$ des plans cristallins	Intensité des raies	Appartenance
2,084	Très forte	Ni c.f.c
1,762	Forte	Ni c.f.c
1,243	Forte	Ni c.f.c

La seule phase décelable par la diffraction aux rayons X est le nickel cubique à faces centrées.

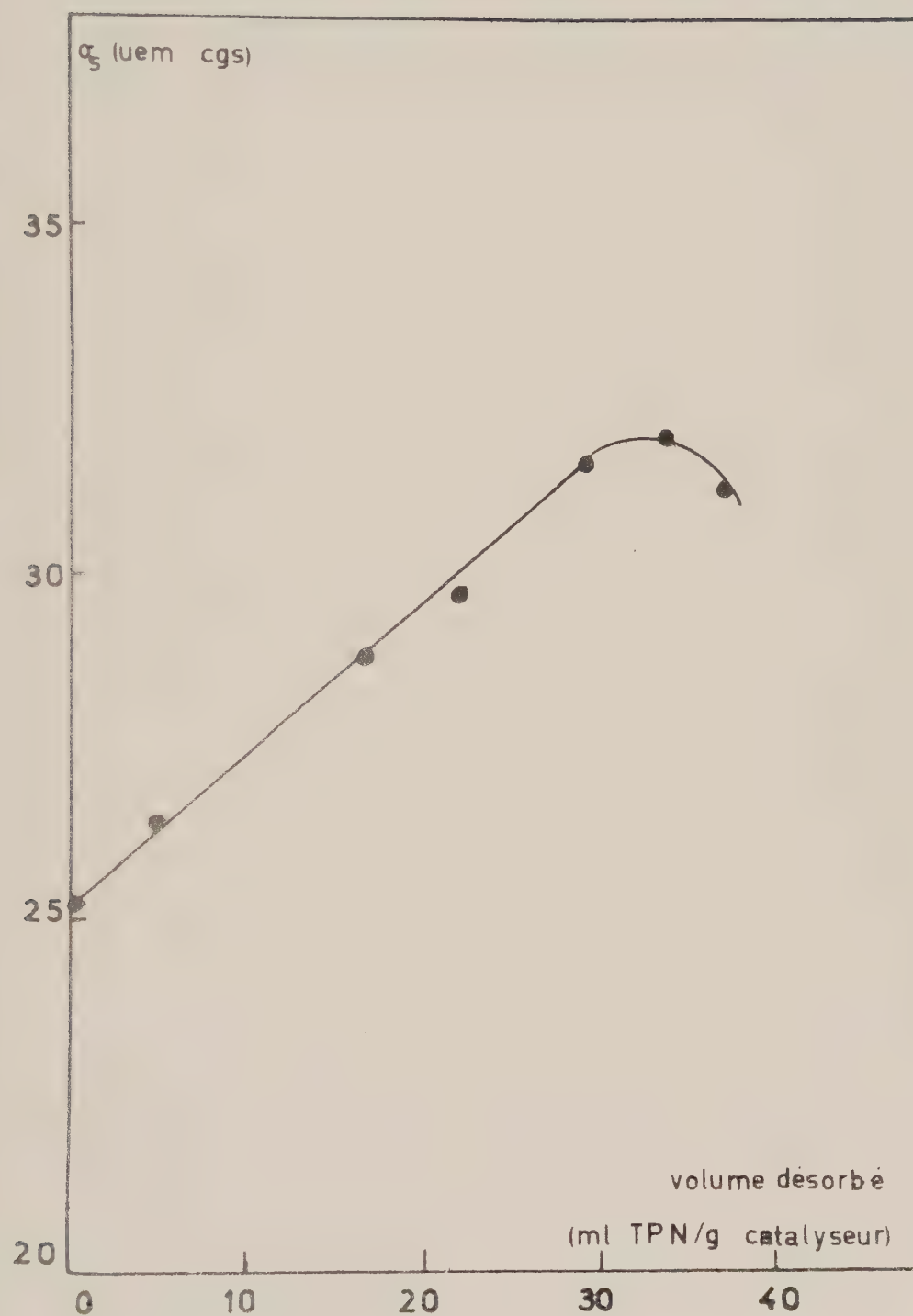


Figure 4 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction de volume d'hydrogène désorbé.

VIII. CONCLUSION.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de déterminer la structure, la texture et la composition chimique du catalyseur que nous avons préparé. L'empoisonnement du catalyseur par la thiourée, nous apportera d'autres informations sur la nature des sites superficiels.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EMPOISONNEMENT DU NICKEL DE RANEY PAR LA THIOURÉE

I. INTRODUCTION.

Avant d'étudier l'activité catalytique du nickel de Raney empoisonné, il est nécessaire de bien connaître qualitativement et quantitativement l'interaction de la thiourée avec le nickel de Raney.

L'affinité de ce dernier vis-à-vis des composés organiques sulfurés est telle que ceux-ci abandonnent au catalyseur leur atome de soufre même s'il appartient à une chaîne organique (12). Dans la plupart des cas cette désulfuration aurait lieu en deux étapes :

- formation d'un composé organique du nickel,
- destruction de ce composé et formation du sulfure de nickel NiS.

En présence de nickel de Raney la thiourée se décomposerait selon la réaction (13) :

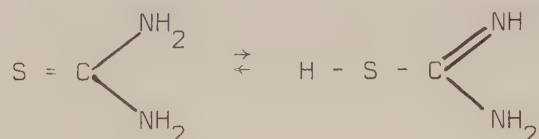


Si on opère en phase aqueuse, il se formera NH_4OH et $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{OH}$. Pour cent molécules de thiourée, 95 se décomposeraient en donnant la méthylamine, le méthane provenant des cinq autres molécules de thiourée (13). Nous nous sommes contenté d'identifier les produits de la phase gazeuse et de la phase liquide en utilisant la chromatographie en phase vapeur.

Certains auteurs ont abordé le problème de l'adsorption en phase liquide pour tenter d'expliquer le mécanisme des réactions à la surface des électrodes ce qui permet d'établir un lien entre la catalyse et les réactions électrochimiques, les catalyseurs dispersés en phase liquide prenant un potentiel d'électrode (14). Lors du dépôt électrolytique du nickel sur une cathode à partir de bains électrolytiques contenant de la thiourée, il y a décomposition de la molécule de thiourée : une réaction

se produit à la surface des électrodes. Une des hypothèses avancées (15) est que cette réaction superficielle est identique à la réaction décrite ci-dessus. Mais cette hypothèse a été ensuite controversée (16).

La formation du sulfure de nickel à la surface de l'électrode se ferait à partir de l'équilibre de tautomérisation de la thiourée en solution :



C'est le groupement SH, caractéristique des mercaptans, qui s'adsorberait sur le nickel déposé à la cathode (17), les mercaptans s'adsorbant très fortement sur le nickel pour donner le sulfure de nickel (18).

II. METHODE DE MESURE DE LA QUANTITE ADSORBEE.

En électrochimie, la détermination de la quantité adsorbée a lieu grâce à la mesure de la capacité de la couche double (19). Les quantités d'acides maléique et fumarique adsorbés sur le nickel de Raney ont été déterminées grâce à la polarographie (20). D'autres méthodes, telles que la mesure des tensions interfaciales, la mesure de l'angle de mouillage, de la dureté superficielle de l'adsorbant ou du coefficient de frottement ont été utilisés pour étudier l'adsorption d'un liquide sur un solide (21). Mais toutes ces méthodes ont un inconvénient de principe, car il faut émettre diverses hypothèses pour relier la grandeur mesurée au taux de recouvrement du solide par le liquide.

L'emploi de molécules marquées présente, sur elles, l'avantage de relier facilement les résultats expérimentaux au taux de recouvrement du solide par l'adsorbat grâce à la proportionnalité qui existe entre la mesure de radioactivité de la phase liquide et la quantité de réactif qui n'est pas adsorbé.

La molécule de thiourée pouvant être marquée soit au soufre 35 soit au carbone 14, l'utilisation séparée de ces deux traceurs au cours d'isothermes d'adsorption nous permettra de connaître le mode d'empoisonnement des sites superficiels du catalyseur par la thiourée.

III. PARTIE EXPERIMENTALE.

1°) Solutions constituant le milieu réactionnel.

La thiourée étant très soluble dans l'eau nous avons opéré en milieu aqueux. Nous avons étudié l'adsorption de la thiourée à partir de phases liquides constituées soit d'eau distillée soit de solutions tampons obtenues à partir de solutions de NaH_2PO_4 0,1 M et de soude 0,1 M. Nous avons ainsi obtenu des solutions dont les pH mesurés au pH-mètre de précision étaient de 6,87 et 10,13. Pour les pH plus élevés nous avons utilisé une solution de soude fraîchement préparée : pour une solution pH 13,00 nous avons utilisé la soude 0,1 M.

2°) Appareillage.

La figure (5) nous montre le réacteur R utilisé pour l'étude de l'empoisonnement du catalyseur. Ce réacteur est thermorégularisé, sa contenance est de 150 ml. Son couvercle à rodage plan facilite la manipulation des réactifs. Un moteur M permet de régler une agitation par couplage magnétique à une vitesse constante.

3°) Mode opératoire.

Nous avons toujours utilisé la même masse de catalyseur pesé au picnomètre soit $865 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$. Nous introduisons ensuite 90 cm^3 de solution tampon ou d'eau distillée dans le réacteur R. Puis, nous plongeons le nickel de Raney dans la phase liquide en le transférant du picnomètre dans le réacteur grâce à un aimant. Après avoir fermé le réacteur, nous purgeons le milieu réactionnel sous azote pendant une demi-heure afin d'éliminer l'oxygène de l'air, présent dans le réacteur, qui en oxydant le catalyseur pourrait inhiber la réaction superficielle qui a lieu pendant l'adsorption (16). Nous introduisons alors 10 ml d'une solution de thiourée de concentration connue par la tubulure T qui plonge dans le phase liquide (fig.5). La purge est arrêtée et l'agitation aussitôt mise en marche à une vitesse de 1500 tours par minute afin de bien homogénéiser les réactifs dans le milieu réactionnel. En cours et en fin d'expérience, nous prélevons de petites quantités de liquide en introduisant dans la tubulure T une seringue. Après décantation de cette prise d'essai dans un petit pillulier en Pyrex, nous retirons un volume donné de liquide surnageant grâce à une micropipette préalablement étalonnée. Nous allons mesurer la radioactivité de la phase liquide contenue dans la micropipette.

4°) Mesure de la radioactivité de la phase liquide.

La quantité de thiourée adsorbée par le nickel de Raney est mesurée par la diminution de la concentration du réactif en solution en le dosant avant et après la réaction par la radioactivité de la phase liquide (2).

Le carbone 14 et le soufre 35 émettent des rayonnements d'énergies maximales voisines : 0,156 Mev pour le carbone 14 et 0,167 Mev pour le soufre 35.

Le très faible parcours du rayonnement émis par ces deux radioéléments nous a obligé à employer comme technique de comptage de radioactivité la scintillation liquide : l'échantillon dont on veut mesurer la radioactivité est dissous dans un solvant qui permet le contact intime des molécules de scintillateurs avec le composé marqué. Ces scintillateurs ont la propriété de transformer chaque rayonnement bêta en un grand nombre de photons lumineux détectables par un tube photomultiplicateur sous forme d'impulsion électrique enregistrée par une électronique appropriée.

On dissout trois scintillateurs dans du dioxanne. Pour un litre de solution, on utilise :

- 100 g de naphthalène,
- 6 g de PPO (diphényl 2,5 oxazol),
- 0,3 g de diméthyl POPOP (1-4 bis (méthyl-5 phényloxazol) benzène)

La micropipette utilisée pour le prélèvement d'échantillons a un volume de 0,364 ml. Ce volume de liquide est mélangé à 5 ml de la solution préparée ci-dessus. Le mélange est ensuite introduit dans un appareil de comptage spécialement conçu pour la mesure de radioactivité par la méthode de la scintillation liquide (SL 20 fourni par la maison INTERTECHNIQUE). La détection des rayonnements à l'aide de deux photomultiplicateurs mis en coïncidence alliée à un faible bruit de fond permet d'obtenir un grand rendement de détection : pour le carbone 14, par exemple, ce dernier est supérieur ou égal à 90 %.

La très longue période du carbone 14 permet d'effectuer des expériences de longue durée sans avoir à faire des corrections de décroissance radioactive. Le soufre 35 a une période de 86,7 jours. Soit A_0 l'activité initiale de la solution de thiourée. Si l'expérience dure 24 heures, cette activité sera égale à A_1 qui est reliée à A_0 par la relation $A_1 = A_0 e^{-\frac{0,693}{86,7}t}$. Cette égalité nous permet d'écrire :

$$\text{Log } \frac{A_0}{A_1} = \frac{0,693}{86,7}t$$

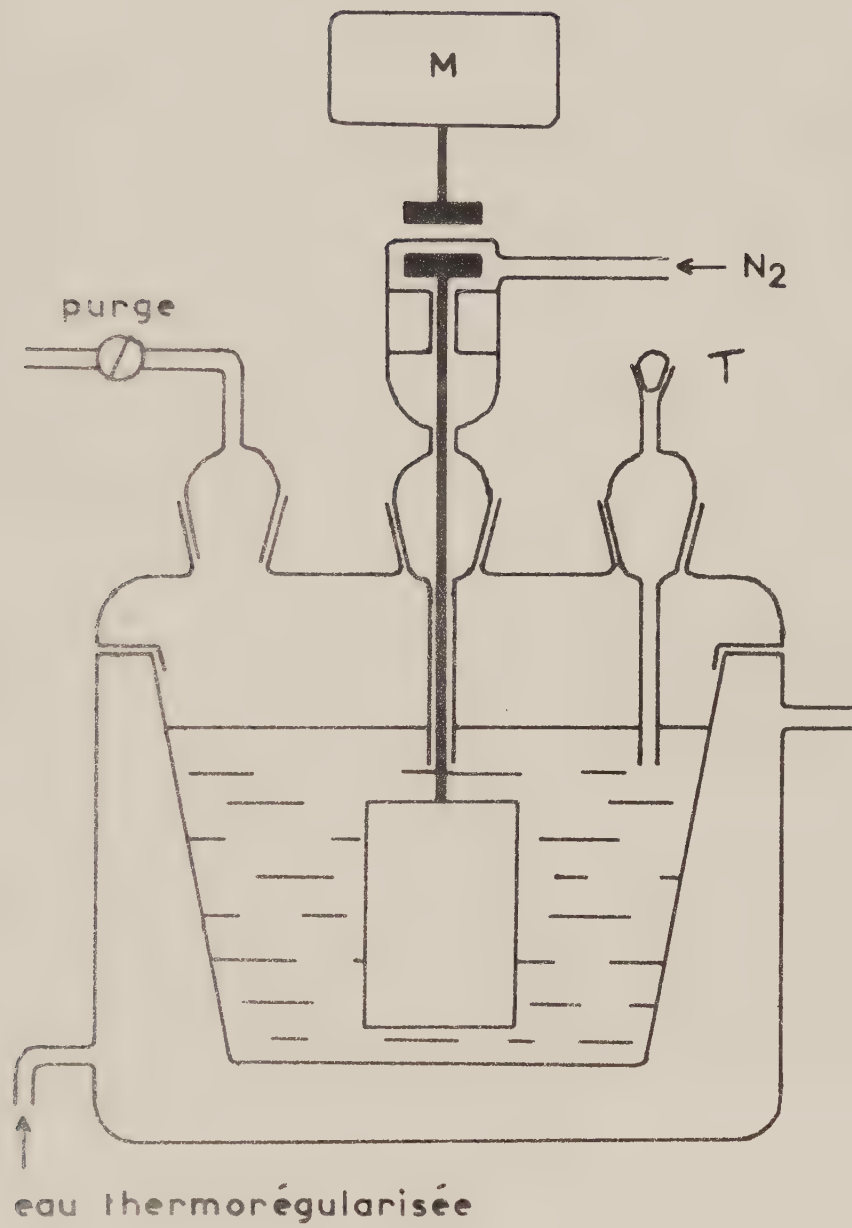


Figure 5 : Appareil pour l'adsorption de la thiourée.

Si $t = 1$ jour on a $\frac{A_0}{A_1} = 1,008$. Donc $\frac{A_0 - A_1}{A_0} = 8,10^{-3}$

Cette décroissance de la radioactivité initiale de la solution pendant l'adsorption est de l'ordre de grandeur de l'erreur statistique des taux de comptages que nous enregistrons. Nous négligerons donc la décroissance de la radioactivité du soufre pendant l'expérience d'adsorption.

La mesure de la radioactivité initiale a lieu sur une solution de thiourée de concentration et de radioactivité identiques à celle qu'on a introduit dans le milieu réactionnel : les deux solutions provenant de la même solution mère. Pendant l'expérience, les comptages ont lieu sur les prises d'essai effectuées dans le milieu réactionnel. La différence des taux de comptages de ces deux solutions est proportionnelle à la quantité de thiourée adsorbée.

Les solutions fortement alcalines produisent une chimiluminescence considérable des scintillateurs : le dioxanne est particulièrement sensible à cet effet. Afin de l'éviter, nous avons neutralisé les prélèvements effectués dans la solution pH 13,00 par de l'acide acétique.

5°) Précision des mesures de radioactivité.

La radioactivité est un phénomène purement aléatoire. Pour un grand nombre de mesures, la probabilité P_{N_i} d'observer la valeur N_i , N étant la valeur moyenne de ces mesures, est donné par la distribution de Gauss (23) :

$$P_{N_i} = (2 \pi N)^{-1/2} \cdot e^{-\frac{(N-N_i)^2}{2N}}$$

Dans ce cas l'écart quadratique moyen est peu différent de $N^{(1/2)}$.

Si le bruit de fond, B , de la solution de scintillateur, ne peut être négligé devant le taux de comptage de l'échantillon, C , l'écart quadratique moyen sur le taux de comptage propre à l'échantillon, A , est donné par la relation :

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{X_1} \sigma_C^2 + \frac{1}{X_2} \sigma_B^2$$

X_1 et X_2 représentant respectivement le nombre de mesures effectuées sur l'échantillon et sur le bruit de fond, σ_B et σ_C étant les écarts quadratiques moyens sur les valeurs moyennes respectives $\bar{B}$ et $\bar{C}$ des taux de comptage B et C . Si B et C valent respectivement 288 coups et 5120 coups, pour

$X_1 = X_2 = 5$, on trouve que l'écart quadratique moyen du taux de comptage propre à l'échantillon est = 37,4, la précision sur ce dernier taux de comptage est alors de 0,73 %.

Pour savoir si une mesure doit être écartée ou non lors d'une série de comptages, nous avons effectué une série de 4 prélèvements d'une même solution de thiourée. Nous avons fait 5 comptages sur chaque prélèvement.

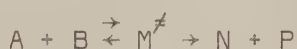
La moyenne des 20 mesures du taux de comptage propre de l'échantillon est de 4839 coups pour une durée du comptage de 10 minutes.

Si x représente la mesure d'un comptage et si $\bar{x}$ est la valeur moyenne de ces mesures la variance V donnée par la relation :

$$V = \frac{(\sum x - n\bar{x})^2}{n-1} \quad \text{où } n = 20$$

Pour $n = 20$ la probabilité qu'une de ces mesures se trouve dans l'intervalle $F = \pm t \sigma$ est de 95 % si $t = 2,08$ d'après les tables de Fischer. Nous avons noté qu'aucune de nos mesures n'étaient à l'extérieur de cet intervalle.

L'effet isotopique dû au remplacement d'un atome de carbone 12 par un atome de carbone 14 ou d'un atome de soufre 32 par un atome de soufre 35 fait varier la vitesse de réaction. Selon la formulation d'Eyring une vitesse de réaction peut s'écrire :



où $M^\ddagger$ est le complexe activé dont la décomposition fournit les produits de réaction. Le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 (l'indice 1 se rapportant aux molécules non marquées, l'indice 2 se rapportant aux molécules marquées) est égal au rapport des constantes d'équilibre :

$$\frac{K_1}{K_{-1}} \cdot \frac{K_{-2}}{K_2}$$

Pour des molécules polyatomiques, ce rapport des constantes de vitesse dépend des fréquences de vibration des molécules réagissantes et du complexe activé (24). Malheureusement, ces fréquences de vibration ne peuvent pas être déterminées pour le complexe activé. Le rapport des masses atomiques des molécules marquées et non marquées M_2/M_1 est de 1,039 pour la thiourée marquée au soufre 35 et de 1,026 pour la thiourée marquée au carbone 14.

L'effet isotopique doit être négligeable étant donné la valeur de ces rapports.

Nous avons vérifié que pour un stockage de 6 mois, l'autoradiolyse possible était de l'ordre de 1,5 % avec $G = 10$ pour la thiourée marquée au soufre 35 (25). En supposant la même valeur de G pour la thiourée marquée au carbone 14, les rayonnements émis ayant une énergie voisine, l'autoradiolyse possible est de 3 %.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1°) Empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée marquée au soufre 35.

Les mesures de radioactivité nous ont permis de suivre les variations de la concentration de la thiourée en phase liquide en fonction du temps. Si la concentration initiale de thiourée est supérieure ou égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$, après 18 heures de réaction la radioactivité de la phase liquide devient constante. La différence entre la radioactivité initiale et la radioactivité de la thiourée à la fin de la réaction est proportionnelle à la quantité adsorbée sur le catalyseur. Cette adsorption est irréversible car si le catalyseur est retiré du milieu réactionnel puis plongé dans des solutions tampons, ces dernières demeurent inactives même si le catalyseur reste plusieurs jours dans ces différents milieux. Si pour ces expériences, on trace les isothermes d'adsorption (figure 6) à 28°C pour des pH de 6,81, 10,13, 13,00 elles suivent la loi de Langmuir : à une concentration en solution, c , correspond une quantité adsorbée q telle que la relation $q = \frac{ac}{1+bc}$ où a et b sont des constantes, soit vérifiée (26). De cette relation, nous pouvons en déduire l'égalité suivante :

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} c$$

Si on porte $\frac{c}{q}$ en fonction de la concentration de thiourée à l'équilibre, c , on obtient expérimentalement une droite pour les trois pH (figure 7).

Pour un milieu donné, l'eau distillée, la quantité de thiourée adsorbée ne semble pas dépendre de la température (figure 8).

Si la concentration initiale de thiourée inférieure à $2 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$ toute la radioactivité de la phase liquide disparaît. Si la concentration initiale a cette dernière valeur il ne reste plus que 1 % de la radioactivité

initiale ce qui correspond à l'adsorption de $1,39.10^{21}$ molécules de thiourée donc au même nombre d'atome de soufre.

Dans le chapitre précédent nous avons vu que le catalyseur avait 14.10^{21} sites superficiels par gramme de solide. Il semblerait donc que le nickel de Raney soit d'abord saturé par le soufre provenant de la décomposition de la thiourée selon la réaction (A). Lorsque tous les sites superficiels seraient sulfurés, la thiourée se chimisorberait sur le sulfure formé, NiS pouvant adsorber chimiquement des produits sulfurés (27).

2°) Empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée marquée au carbone 14.

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions expérimentales qu'au paragraphe précédent. Nous opérons dans l'eau distillée. Le volume de méthane recueilli pendant la réaction (A), étant très faible devant la quantité de méthylamine formée nous supposons que la différence des activités de la solution de départ et de la solution en fin d'expérience est proportionnelle à la concentration de thiourée adsorbée par le catalyseur. Sur la figure 9 nous avons représenté la quantité de thiourée adsorbée en fonction de la concentration de cet adsorbat à l'équilibre.

3°) Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec le soufre 35 et le carbone 14.

Soit A le rapport défini par l'égalité suivante :

$$A = \frac{\text{quantité adsorbée mesurée à l'aide de thiourée marquée au carbone 14}}{\text{quantité adsorbée mesurée à l'aide de thiourée marquée au soufre 35}}$$

Comme le montre le tableau III, ce rapport est toujours inférieur à l'unité.

TABLEAU III

C_o en $M.1^{-1}$	1.10^{-3}	2.10^{-3}	4.10^{-3}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
Valeur de A	0,95	0,85	0,45	0,13	0,23	0,25

Pour des concentrations initiales de thiourée inférieures à $2.10^{-2} M.1^{-1}$, la phase liquide n'est plus radioactive en fin d'expérience lorsque le traceur utilisé est le soufre 35, alors que la radioactivité de

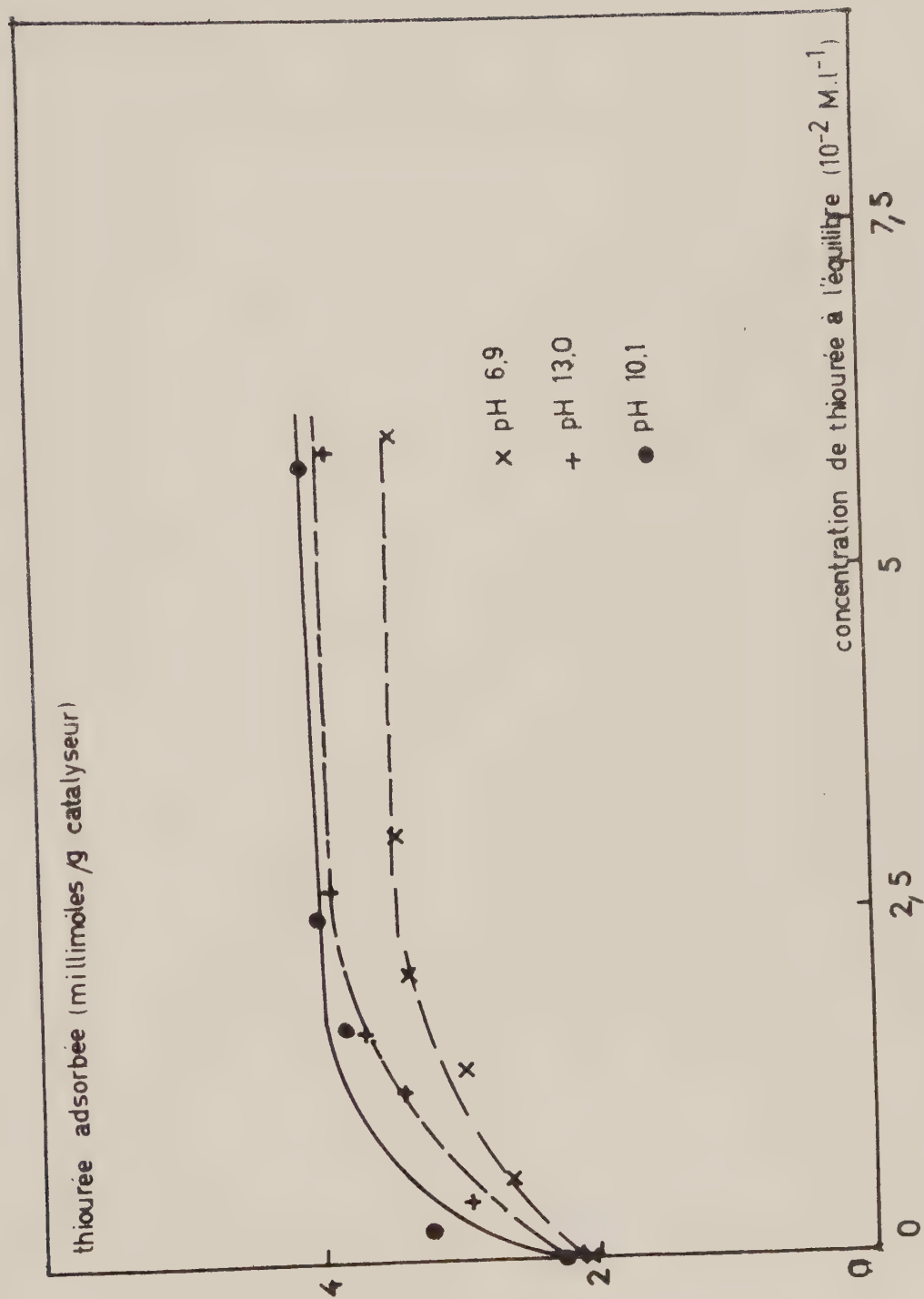


Figure 6 : Isothermes d'adsorption à 28°C de la thiourée marquée au soufre 35.

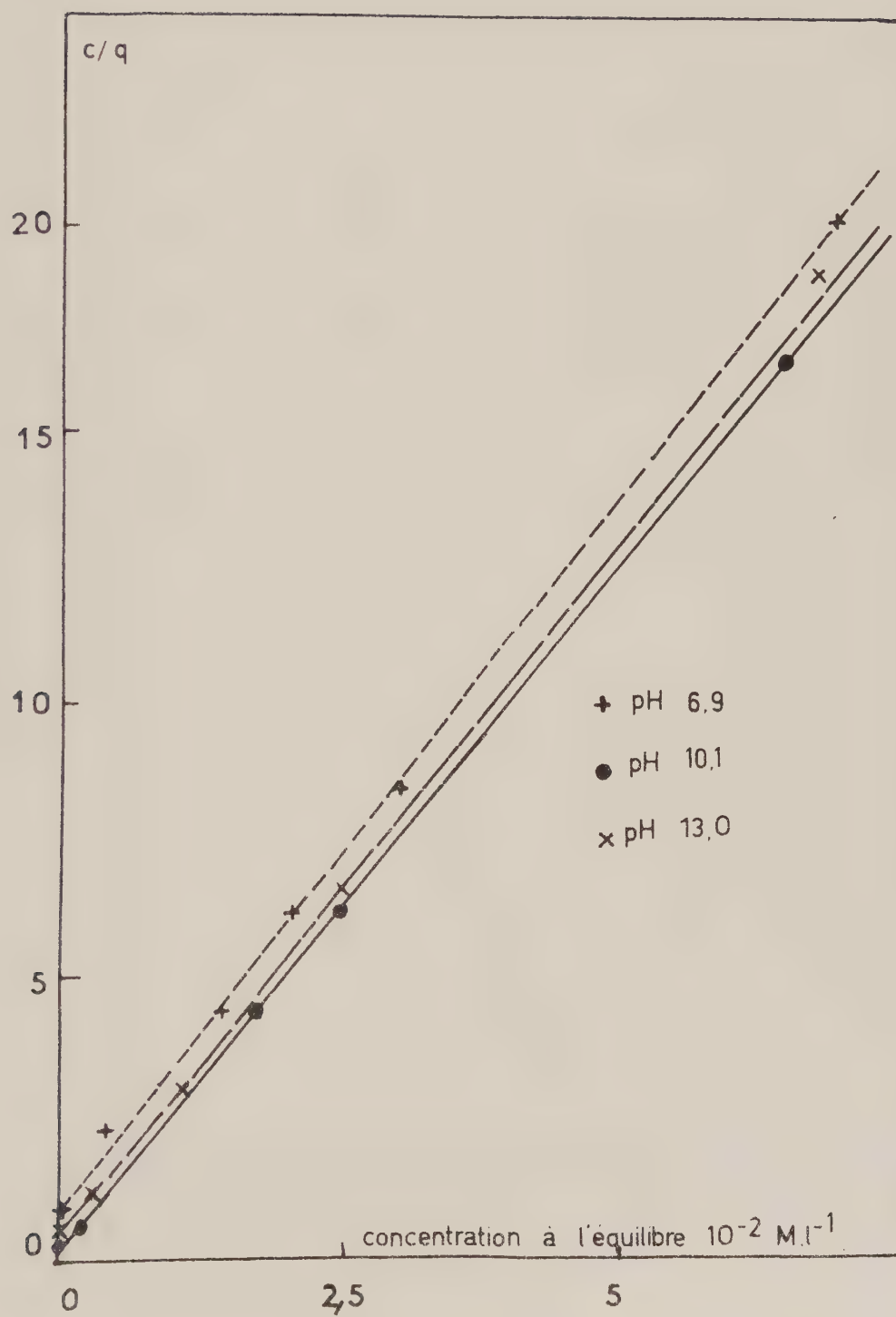


Figure 7 : Transformées des isothermes suivant l'équation de Langmuir.

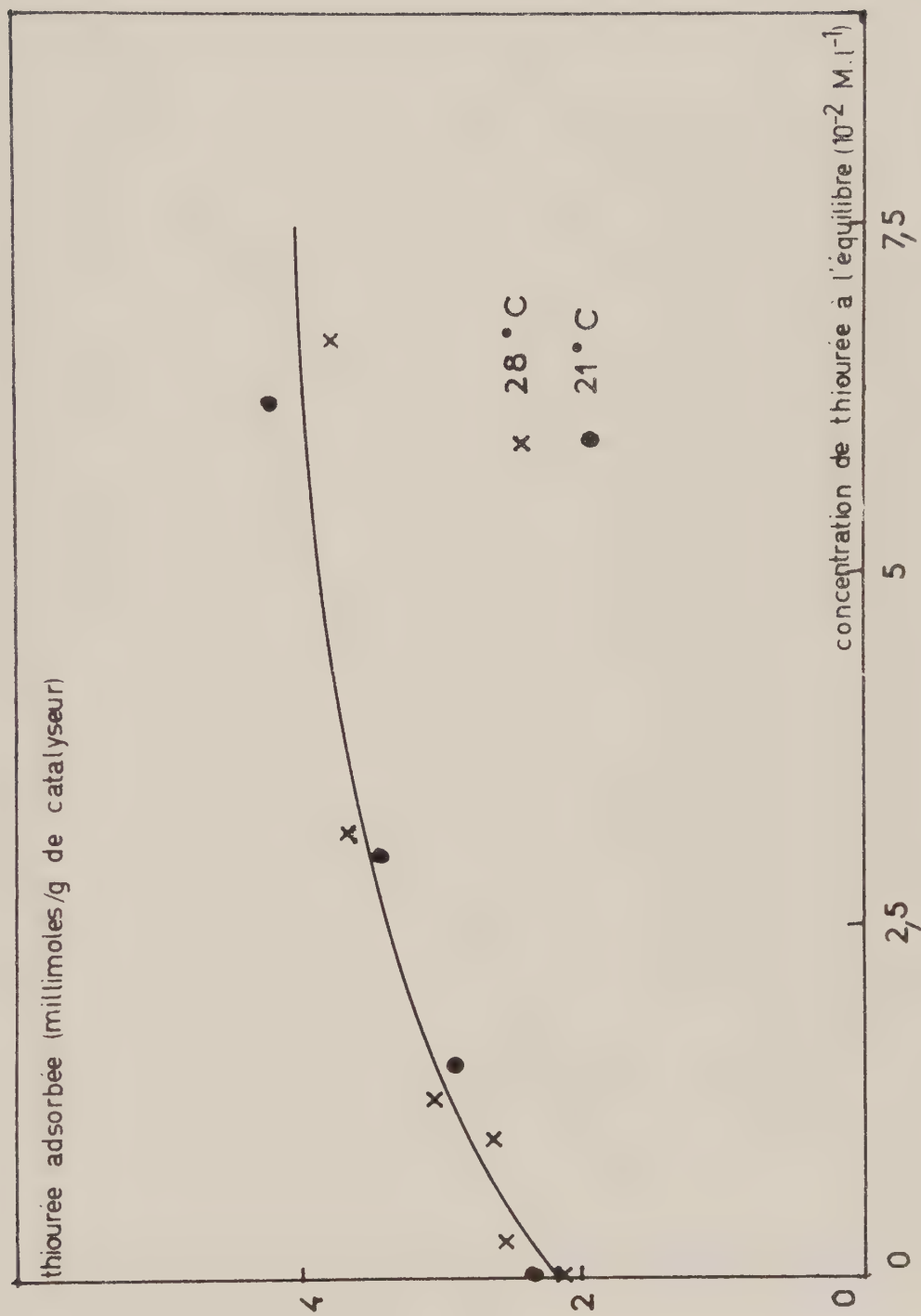


Figure 8 : Isothermes d'adsorption de la thiourée marquée au soufre 35 dans l'eau distillée.

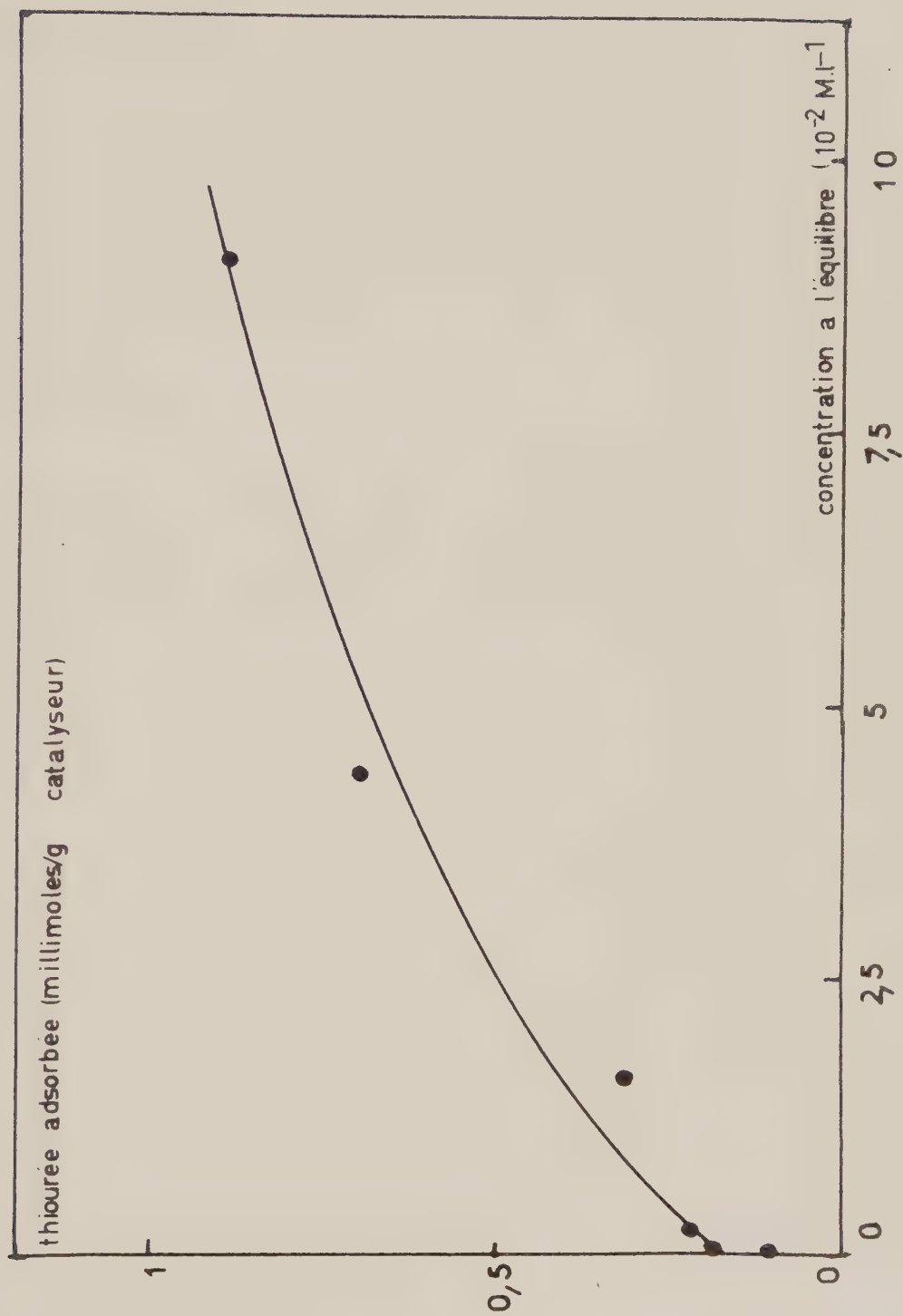


Figure 9 : Isotherme d'adsorption à 28°C de la thiourée marquée au carbone 14.

la phase liquide ne disparaît que partiellement lorsque le traceur est le carbone 14. Pendant l'adsorption, il y a cassure de la molécule de thiourée le soufre s'adsorbant sur les sites superficiels du catalyseur.

Pour des concentrations initiales très faibles, l'augmentation de la valeur de A lorsque C_0 diminue a déjà été observée lors de l'adsorption de thiourée sur disques de laiton (28) ou sur des dépôts électrolytiques de cuivre (29) : il y aurait adsorption de la molécule entière de thiourée sur les sites superficiels ce qui expliquerait la diminution de la radioactivité de la phase liquide due à l'adsorption du carbone (30).

V. CONCLUSION.

Cette série d'expériences a permis de vérifier le mécanisme d'empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée. Nous avons également déterminé la quantité de poison nécessaire pour recouvrir tous les sites superficiels du catalyseur que nous avons préparé.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE LA QUANTITE D'HYDROGENE DESORBE PAR LE CATALYSEUR EMPOISONNE

I. INTRODUCTION.

La radioactivité nous a permis de suivre qualitativement et quantitativement l'empoisonnement du nickel de Raney par la thiourée. Mais les mesures radiochimiques ne se rapportaient qu'au poison utilisé. Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution de quelques propriétés physico-chimiques du catalyseur en fonction de la quantité de poison recouvrant les sites superficiels du solide.

II. MODE OPERATOIRE.

Nous avons préparé une série d'échantillons empoisonnés à des taux de recouvrement différents (10 %, 25 %, 40 % et 100 %). La masse de solide utilisé est égale à $174 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$. Les solutions de thiourée avaient des concentrations initiales inférieures ou égales à $4 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$, concentration pour laquelle tous les sites superficiels sont saturés.

Après 18 heures de réaction, lorsque toute la thiourée a réagi sur le nickel de Raney, celui-ci est retiré du milieu réactionnel puis introduit dans un tube Pyrex rempli d'eau dans lequel le catalyseur est tassé. On raccorde ce tube à une canne de verre afin de mesurer simultanément le volume d'hydrogène désorbé sous vide et le coefficient d'aimantation à saturation du solide partiellement ou totalement empoisonné. Ces mesures se font de la même manière que pour le catalyseur vierge, manière qui a été étudiée dans le premier chapitre. Pour une température donnée, la désorption dure environ 40 minutes : au-delà, la vitesse de désorption du gaz devient négligeable.

La spectrométrie de masse a permis de vérifier que, pour tous les échantillons, le gaz désorbé était de l'hydrogène à l'exclusion de tout autre gaz. Afin de connaître la masse de solide utilisé pour ces mesures, on scelle sous vide, en fin d'expérience, l'extrémité de la canne de verre contenant le catalyseur. Une double pesée permet de déterminer la masse de nickel de Raney empoisonné.

III. MESURE DE LA QUANTITE D'HYDROGENE DESORBE SOUS VIDE POUR LES CATALYSEURS PARTIELLEMENT OU TOTALEMENT RECOUVERTS DE THIOUREE.

La figure 10 représente la quantité d'hydrogène désorbé sous vide en ml TPN par gramme de solide en fonction de la température pour les différents échantillons.

A température ambiante, le volume d'hydrogène désorbé est pratiquement nul si le taux de recouvrement du poison sur les sites superficiels est supérieur à 10 %. Pour une température donnée, la quantité de gaz désorbé sous vide décroît lorsque le taux de recouvrement augmente.

On constate que le catalyseur totalement empoisonné contient encore de l'hydrogène. Cet hydrogène ne commence à être désorbé qu'à partir de 150°C. La différence des volumes d'hydrogène recueilli sur le catalyseur vierge et sur le catalyseur totalement empoisonné est constante aux erreurs expérimentales près (tableau IV).

TABEAU IV

Température (°C)	200	300	400
Quantité de H ₂ désorbé sous vide par le catalyseur vierge (ml TPN.g ⁻¹)	28	34,2	37,6
Quantité de H ₂ désorbé sous vide par le catalyseur totalement empoisonné (ml TPN.g ⁻¹)	2	7,7	12
Différence entre ces deux volumes (ml TPN.g ⁻¹)	26	26,5	25,6

Si nous supposons que chaque site superficiel du catalyseur vierge fixe un atome d'hydrogène et que lors de l'empoisonnement un atome de soufre s'adsorbe sur un seul atome de nickel superficiel, en déplaçant un atome

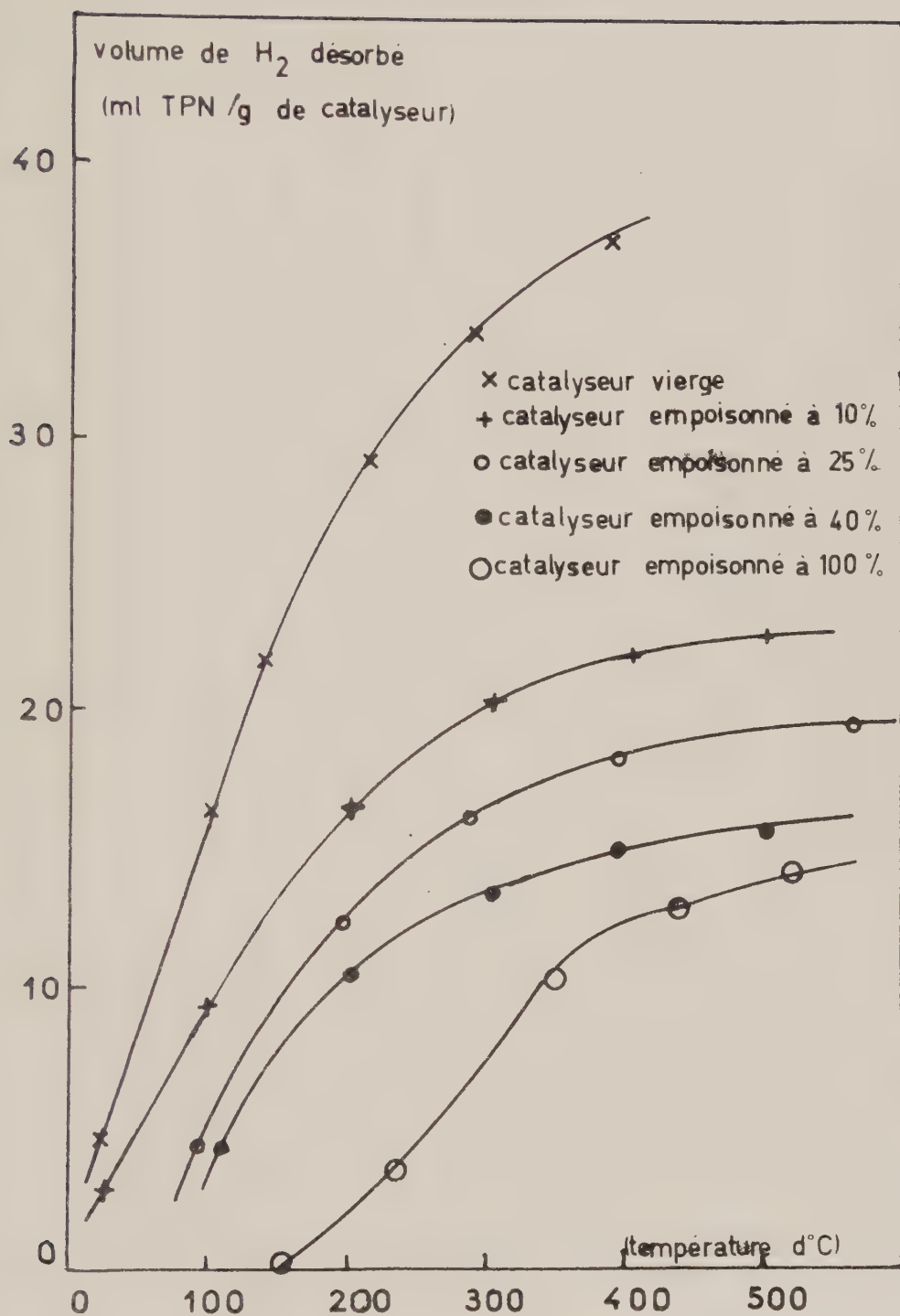


Figure 10 : Volume d'hydrogène désorbé sous vide en fonction de la température.

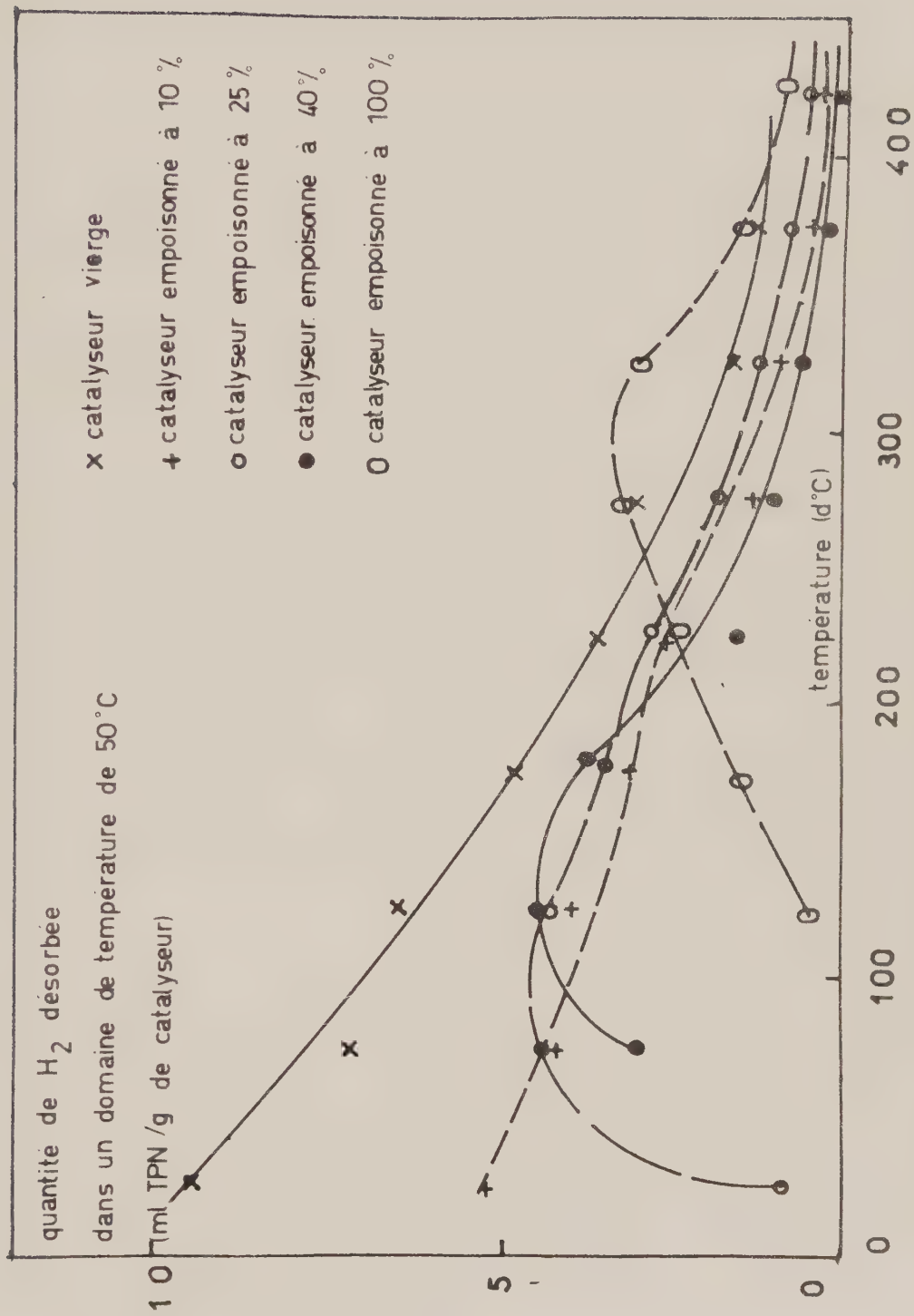


Figure 11 : Densité énergétique des sites superficiels du nickel de Raney vis-à-vis de l'hydrogène.

d'hydrogène, le nombre de sites ayant perdu leur hydrogène est égal à la quantité de soufre nécessaire pour empoisonner totalement le catalyseur en recouvrant tous les sites superficiels. Ce nombre est égal au nombre d'atomes de nickel superficiels que nous avons déduit de l'aire spécifique BET.

Dans le premier chapitre, nous avons observé que la quantité d'hydrogène fixé sur le catalyseur vierge permettait de calculer une aire spécifique supérieure à celle obtenue en utilisant la méthode BET. Nous avons alors supposé que tout l'hydrogène désorbé était fixé à la surface du catalyseur. Or le nickel de Raney totalement empoisonné désorbe encore du gaz lorsque le solide est chauffé à des températures supérieures à 150°C.

Le nickel massif ayant une densité supérieure à celle du nickel de Raney il pourrait y avoir des défauts dans le réseau cristallin de ce dernier. On pourrait alors penser que l'hydrogène est occlus dans le catalyseur (30). Au cours du traitement thermique l'hydrogène superficiel serait d'abord désorbé, puis à partir d'une certaine température ce serait l'hydrogène occlus qui serait recueilli lors de la désorption thermique. Mais cette hypothèse d'hydrogène occlus ne peut pas expliquer que la quantité de ce gaz adsorbée par un nickel de type Raney sous 140 atmosphères et à 400°C ne soit que de 0,4 ml (31).

La désorption d'hydrogène par le catalyseur totalement empoisonné serait due à la rupture de la liaison S-H en supposant qu'au cours de l'empoisonnement le soufre est adsorbé sous forme Ni-S-H sur les sites superficiels.

La température à laquelle commence la désorption est d'autant plus élevée que le taux de recouvrement du nickel de Raney par la thiourée est plus important (figure 10). Sur la figure 11, nous avons porté la quantité d'hydrogène désorbé dans un domaine de température de 50°C, $\Delta Q/\Delta T$, en fonction de la valeur moyenne de la température dans ce domaine. Les courbes obtenues s'interprètent facilement si nous supposons que l'hydrogène est lié aux atomes superficiels avec des énergies de liaison dont la force augmente avec la température. Pour le catalyseur vierge, l'hydrogène proviendrait de la rupture de la liaison Ni-H alors que pour les catalyseurs partiellement recouverts de thiourée, le gaz désorbé serait dû à la rupture des liaisons Ni-H et Ni-S-H. Au cours de l'empoisonnement, le soufre se fixerait d'abord sur les sites superficiels qui sont le moins liés à l'hydrogène.

IV. COMPARAISON DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CATALYSEURS EMPOISONNES ET VIERGE.

Sur la figure 12, nous avons porté les variations du coefficient d'aimantation à saturation σ_s en fonction de la quantité d'hydrogène désorbé par les échantillons partiellement ou totalement empoisonnés et pour le catalyseur vierge. Pour ce dernier, la courbe obtenue est une droite. La pente de cette droite nous avait permis de trouver, dans le premier chapitre, que l'hydrogène se chimisorbait sous la forme Ni-H sur les atomes superficiels du catalyseur.

Pour les catalyseurs partiellement empoisonnés, la relation :

$$\frac{d\sigma_s}{dq} = \frac{N\alpha\beta}{22414}$$

n'est plus vérifiée. Pour ces échantillons, la courbe obtenue est formée de deux portions de droite. La liaison entre l'hydrogène désorbé et le nickel de Raney partiellement recouvert par la thiourée serait donc plus complexe que sur le catalyseur vierge (11).

Pour les catalyseurs partiellement empoisonnés, la première droite de la figure 12 a une pente qui est approximativement égale à celle de la droite obtenue pour le nickel de Raney vierge. Nous pouvons donc supposer que pour les faibles températures de désorption, l'hydrogène serait désorbé des sites superficiels du solide qui ne sont pas recouverts par le poison.

Si la température de désorption augmente, les points expérimentaux s'alignent sur une autre droite dont la pente est approximativement égale à celle de la droite pour le catalyseur totalement empoisonné. Cette linéarité nous suggère un phénomène relativement simple. Les valeurs de la variation d'aimantation relatives à ces segments de droites sont 5,6 β , 6,3 β , 7 β , et 6 β pour les échantillons respectivement recouverts par 10, 25, 40 et 100 % de thiourée. Cette valeur moyenne relativement élevée peut s'expliquer en supposant qu'à la surface le soufre est adsorbé par les atomes de nickel sous la forme Ni-S_n-H. Dans le domaine de température étudié, au-delà de 200°C, il pourrait y avoir diffusion des atomes d'aluminium vers la surface de l'échantillon. Il se produirait alors la réaction suivante :



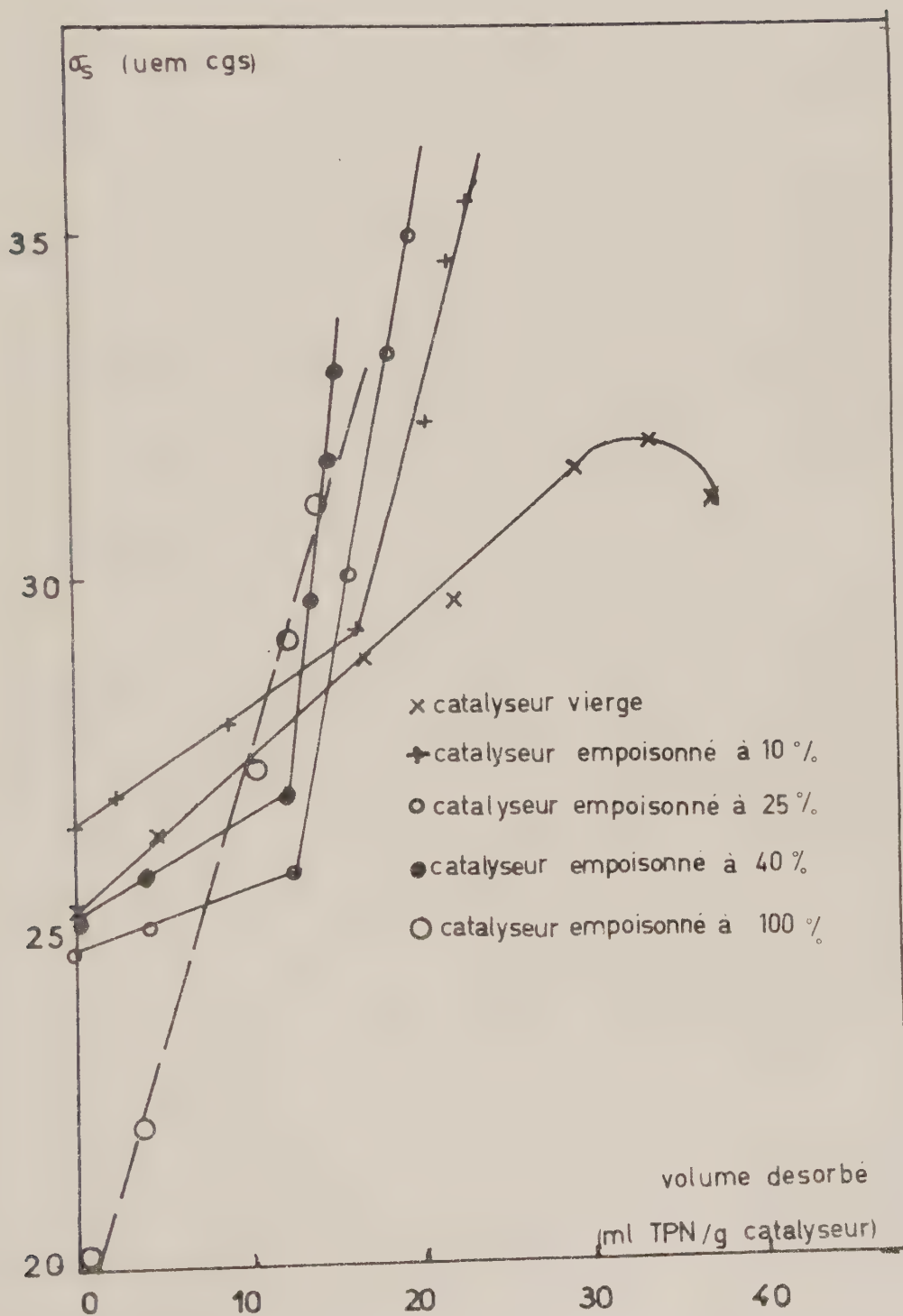


Figure 12 : Variation de l'aimantation à saturation en fonction du volume d'hydrogène désorbé.

Cette hypothèse va nous permettre de déterminer n connaissant α grâce à l'égalité :

$$\alpha = 0,91 \beta + \frac{4.3-n}{3} \beta = 6,2 \beta \text{ d'où nous tirons } n = 1,3$$

Cette valeur nous montre que la majorité des atomes de soufre s'adsorberait à la surface du catalyseur sous la forme Ni-S-H, en accord avec ce qui avait été admis précédemment.

Pour expliquer la forte remontée d'aimantation consécutive à la désorption de l'hydrogène, nous avons supposé que le soufre se liait avec l'aluminium augmentant de ce fait l'aimantation du catalyseur. Si le soufre se fixait sur des atomes de nickel le coefficient σ_s , relatif aux électrons célibataires du nickel, diminuerait, le soufre échangeant des électrons avec le nickel. L'affinité chimique du soufre étant beaucoup plus importante pour l'aluminium que pour le nickel, l'équation (B) se trouve donc justifiée.

V. CONCLUSION.

Cette série d'expériences nous a montré que tous les atomes d'hydrogène n'étaient pas liés avec la même énergie sur les sites superficiels du catalyseur. Au cours de l'empoisonnement, le soufre déplace d'abord l'hydrogène qui est le moins lié. Le catalyseur totalement empoisonné contient encore de l'hydrogène. Cet hydrogène pourrait provenir de la rupture de la liaison S-H le soufre étant adsorbé sur les sites superficiels Ni-S-H.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU NICKEL DE RANEY EMPOISONNE PAR LA THIOUREE

A) HYDROGENATION DE L'ACETONE EN PRESENCE DE NICKEL DE RANEY.

I. INTRODUCTION.

En milieu alcalin, l'alcool isopropylique est le seul produit qui se forme pendant la réaction d'hydrogénation de l'acétone en présence de nickel de Raney (21). La réaction se poursuit jusqu'à la disparition complète de l'acétone. L'utilisation de la chromatographie en phase vapeur a permis de vérifier qu'il n'y a pas d'autres espèces chimiques dans le milieu réactionnel. Cette absence de réactions parasites favorise donc l'étude de l'activité catalytique du nickel de Raney par une diminution du nombre de paramètres susceptibles de varier de façon simultanée.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la thiourée se fixait facilement sur les sites superficiels du catalyseur. Avant d'étudier les variations de l'activité catalytique en fonction de la quantité de poison adsorbé par le catalyseur, il est nécessaire de suivre la réaction étudiée sur un catalyseur non empoisonné.

II. APPAREILLAGE.

L'appareil d'hydrogénation que nous avons construit, permet, selon un principe déjà décrit (33), de suivre la consommation de l'hydrogène en fonction du temps.

Le réacteur utilisé et le système d'agitation ont déjà été décrits au chapitre II. L'adaptation à l'hydrogénation est représentée sur la figure 13.

L'introduction du gaz dans le réacteur se fait à pression constante au fur et à mesure de sa consommation. Le gaz est enfermé dans un ballon de six litres plongé dans un bain thermorégularisé.

L'injection de l'hydrogène dans le réacteur se fait à l'aide d'une électrovanne qui s'ouvre chaque fois que l'hydrogène est consommé au cours de la réaction. Cette électrovanne est commandée par un contact de mercure situé sur l'une des branches d'un manomètre et qui permet de maintenir la pression d'hydrogène constante dans le réacteur. La branche du manomètre sur laquelle est fixé le contact de mercure est reliée à l'atmosphère, l'autre branche étant à la fois en relation avec le réacteur et l'électrovanne. Lorsque l'électrovanne est fermée, une consommation d'hydrogène dans le réacteur provoque la rupture du contact de mercure dans une branche du manomètre. L'électrovanne s'ouvre alors. Le gaz venant de la réserve d'hydrogène va dans le réacteur et le manomètre jusqu'à ce que la pression d'hydrogène soit suffisante pour que le contact de mercure soit rétabli à nouveau. L'électrovanne est à nouveau fermée : la réserve d'hydrogène ne fournit donc plus d'hydrogène au milieu réactionnel jusqu'à ce que le contact de mercure soit à nouveau rompu.

La quantité d'hydrogène contenue dans la réserve à température et volume constants, est proportionnelle à la pression de gaz régnant dans le ballon. La consommation d'hydrogène au cours de la réaction se traduira par un abaissement de la pression d'hydrogène dans la réserve. Cette diminution sera proportionnelle à la quantité de réactif consommé. On la mesurera à l'aide d'un manomètre m_2 placé entre la réserve et l'électrovanne.

Cette mesure se fait de façon automatique de la manière suivante : le mécanisme de mercure dans la branche la plus haute établit un contact avec deux pointes métalliques fixes. L'abaissement de la pression dans la réserve provoque la rupture de ce contact. Le contact est rétabli par l'injection de mercure dans le manomètre qui se fait grâce au piston P de la burette. La quantité de mercure ainsi injectée est approximativement proportionnelle à l'abaissement de la pression. La lecture de la position d'un index solidaire du piston permet donc de connaître la position de celui-ci et après étalonnage, la quantité de gaz consommé.

La réaction étudiée étant équimoléculaire, chaque fois qu'une mole d'acétone disparaît du milieu réactionnel, il y a consommation d'une mole d'hydrogène, il nous suffira donc de suivre la consommation de l'hydrogène en fonction du temps pour connaître la cinétique de la réaction.

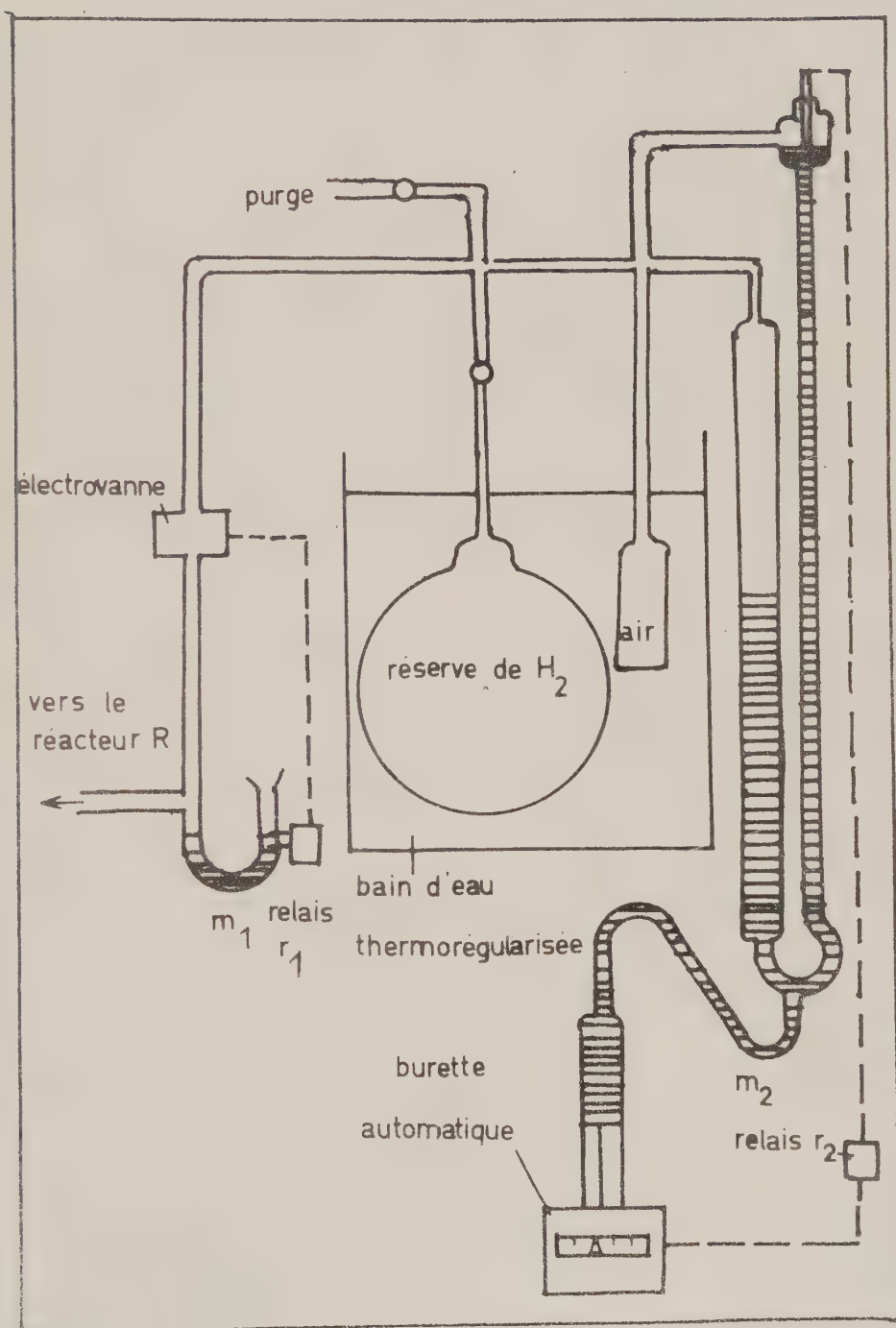


Figure 13 : Appareil d'hydrogénation.

III. MODE OPERATOIRE.

1°) Variations de l'activité catalytique du nickel de Raney avec les conditions expérimentales.

Différentes expériences ont montré que les traitements subis par le catalyseur avant le début de l'expérience, pouvaient modifier l'activité catalytique pour une réaction donnée (34). Si le catalyseur reste en présence d'acétone, il se produit une activation plus ou moins fugace du nickel de Raney si ce solide n'est pas préalablement dispersé dans la phase liquide par agitation. Cette activation dépend du pH de la solution.

Nous avons donc opéré dans des conditions expérimentales qui ont été décrites lors de l'étude de l'hydrogénation de l'acétone sur un catalyseur semblable (2). La vitesse de réaction par gramme de catalyseur diminue lorsque la masse de nickel de Raney est supérieure à 500 mg. Pour des masses de solide inférieures à cette valeur, la vitesse d'hydrogénation est proportionnelle à la masse du catalyseur. Afin de minimiser les erreurs de pesée, nous avons toujours utilisé une masse de solide légèrement inférieure à 500 mg.

Il ne faut pas ignorer non plus le rôle de l'agitation qui permet de bien homogénéiser les réactifs et de disperser le catalyseur au sein du milieu réactionnel. Pour une vitesse d'agitation inférieure à 1000 tours par minute, le solide reste au fond du réacteur. Pour disperser la masse de contact dans la phase liquide, la vitesse d'agitation doit être supérieure à cette valeur. Pour une vitesse d'agitation égale à 1800 tours par minute, la consommation d'hydrogène par gramme de nickel atteint un palier qui est indépendant de la masse de solide utilisé.

Si après avoir purgé le réacteur la solution est agitée pendant plusieurs heures en présence d'hydrogène, la vitesse de la réaction augmente progressivement après l'introduction de l'acétone dans la phase liquide : il y a donc une activation du nickel de Raney. Dans ces conditions, la vitesse au début de la réaction n'est pas très significative. Si, après la purge du réacteur, l'acétone est introduite et si le catalyseur est agité en présence d'hydrogène pendant trois heures à faible vitesse (400 tours par minute), l'activité catalytique du nickel de Raney est à son maximum dès le début de l'agitation à vitesse normale (1800 tours par minute). Pendant l'agitation à faible vitesse, l'acétone déplacerait l'hydrogène de certains sites superficiels pour s'y adsorber. Lorsque l'acétone serait fixée sur ces sites elle réagirait avec l'hydrogène. Il a été montré que la

vitesse de réaction est proportionnelle à la quantité d'acétone adsorbée sur le catalyseur (2).

Tous ces faits expérimentaux nous ont amené à travailler dans des conditions rigoureusement identiques pour toutes les expériences.

2°) Mise en route d'une réaction.

Pour chaque expérience, nous avons utilisé une masse de catalyseur égale à $480 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$. Le nickel de Raney, après avoir été pesé dans un picnomètre rempli d'eau, est lavé dans une solution qui a le même pH que le milieu réactionnel ($\text{pH} = 12,00$) afin que l'introduction du catalyseur en solution n'abaisse pas le pH de cette dernière. On introduit dans le réacteur 100 ml d'une solution de soude 0,01 N fraîchement préparée qui donne un pH très voisin de 12,00. Le catalyseur est ensuite plongé dans le réacteur qui est aussitôt fermé. On le purge de l'air qu'il contient en y faisant circuler un courant d'hydrogène de quelques ml par seconde pendant une heure.

Quand cette purge est terminée, on injecte un volume d'acétone RP par la tubulure T qui plonge dans la phase liquide et empêche l'air de pénétrer dans le réacteur. On met alors en communication la réserve d'hydrogène avec le réacteur afin que les contacts de mercure soient établis dans les deux manomètres de l'appareil d'hydrogénation ce qui permet d'obtenir une pression d'hydrogène constante dans le réacteur. On porte la vitesse d'agitation à 400 tours par minute afin de bien homogénéiser la phase liquide. Il n'y a pratiquement pas d'hydrogène consommé lorsque la vitesse d'agitation garde cette valeur. Trois heures après la mise en route de l'agitation la réaction démarre lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation jusqu'à 1800 tours par minute.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'étalonnage de notre appareil d'hydrogénation nous a permis de suivre la cinétique de cette réaction à 28°C . Quelle que soit la quantité initiale d'acétone introduite les courbes cinétiques ont toutes la même allure représentée sur la figure 14. Au début de la réaction, les quantités d'hydrogène consommées dans le milieu réactionnel varient linéairement avec le temps. Puis la vitesse de réaction diminue et s'annule lorsque toute l'acétone a été consommée. A son début la réaction est donc d'ordre zéro par rapport aux réactifs.

Ces expériences préliminaires vont nous permettre d'étudier les variations de l'activité catalytique du nickel de Raney, pendant l'hydrogénation de l'acétone, en fonction de la quantité de thiourée recouvrant les sites du catalyseur.

B) ETUDE DE L'HYDROGENATION DE L'ACETONE EN PRESENCE DE NICKEL DE RANEY EMPOISONNE PAR LA THIOUREE.

I. INTRODUCTION.

Les études menées par Maxted sur les poisons des catalyseurs métalliques d'hydrogénation (35), l'ont conduit à conclure que leur empoisonnement est essentiellement un effet d'adsorption préférentielle dépendant de la formation de liaisons d'adsorption anormalement fortes entre le catalyseur et certaines espèces adsorbées.

L'adsorption de l'acétone sur le nickel de Raney a déjà été étudiée : la fraction de surface recouverte par l'acétone irréversiblement adsorbée sur le catalyseur est très faible : 1 % seulement des atomes superficiels sont recouverts par l'acétone (2). Selon le concept de Maxted, la réaction d'hydrogénation de l'acétone sera donc inhibée par l'adsorption de thiourée sur le catalyseur.

Pour un poison donné, l'empoisonnement dépend du réactif à hydrogéner. En solution alcoolique (méthanol), on a déjà étudié l'hydrogénation de différents composés organiques en présence de nickel de Raney empoisonné par la thiourée (36). On observe que le recouvrement du catalyseur par la thiourée diminue l'activité catalytique du nickel de Raney : celle-ci décroît si la quantité de thiourée introduite en solution augmente lors de l'hydrogénation du cyclohexanone, du bromobenzène et du cyclohexène. La quantité de poison nécessaire pour inhiber totalement la réaction d'hydrogénation est plus grande pour un composé aromatique que pour un composé aliphatique. Pour le nitrobenzène, l'activité catalytique passe par un minimum lorsque la thiourée empoisonnant le catalyseur a une concentration qui varie de 0,1 à 0,5 millimole par litre. Dans cette zone de concentration de thiourée, l'activité catalytique du nickel de Raney reste constante au cours de l'hydrogénation du nitrométhane.

L'étude de l'hydrogénation de l'acétone sur le nickel de Raney empoisonné par le sulfure de carbone, a montré que le logarithme de la constante de vitesse décroissait linéairement avec la quantité de poison adsorbé sur le catalyseur (37).

Il est curieux de remarquer que l'adsorption préalable d'un composé sur le nickel peut augmenter son activité catalytique : la vitesse d'hydrogénation est plus lente sur le catalyseur vierge que sur ce même solide ayant adsorbé de la triméthylamine (38).

II. MODE OPERATOIRE.

Le processus expérimental est le même que pour l'hydrogénation de l'acétone en présence de nickel de Raney non empoisonné. Le volume initial d'acétone introduit est égal à 5 ml. Après 90 minutes de réaction sur le catalyseur vierge, on arrête l'agitation la consommation d'hydrogène est alors stoppée. On injecte une petite quantité de thiourée par la tubulure T. On remet à nouveau en l'agitation en marche à 1800 tours par minutes et on suit la consommation d'hydrogène en fonction du temps.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Lorsque la réaction a lieu sur un catalyseur préalablement empoisonné, par une faible quantité de thiourée (0,2 ml de thiourée $0,1 \text{ M.l}^{-1}$), l'allure cinétique de la réaction n'est pas modifiée : initialement la réaction est toujours d'ordre zéro la quantité d'hydrogène consommé variant linéairement avec le temps au début de l'expérience.

Pour cette série d'expériences, nous avons déterminé l'activité catalytique relative a_R de l'échantillon en calculant le rapport des pentes des droites obtenues en portant la quantité d'hydrogène consommé en fonction du temps pour le catalyseur partiellement recouvert de thiourée et pour le catalyseur vierge. Soient C et C' les quantités d'hydrogène consommées respectivement en un temps t sur le catalyseur vierge et sur le même solide recouvert de poison. La réaction étant d'ordre zéro dans les deux cas, on a les égalités suivantes : $C = kt$ et $C' = k't$.

On obtient les relations suivantes : $v = - \frac{dC}{dt}$ et $v' = - \frac{dC'}{dt}$

$$a_R = \frac{k'}{k} = \frac{\text{vitesse d'hydrogénation sur le catalyseur empoisonné}}{\text{vitesse d'hydrogénation sur le catalyseur vierge}}$$

Nous avons toujours opéré à pH constant (pH = 12,00). Nous avons fait varier la température de 32°C à 16°C ; pour chaque température, nous avons porté a_R en fonction de la quantité de poison introduit dans le milieu réactionnel. Tous les points obtenus s'alignent sur une droite pour une quantité inférieure ou égale à 2,4 ml de thiourée 10^{-1} M.l^{-1} quelle que soit

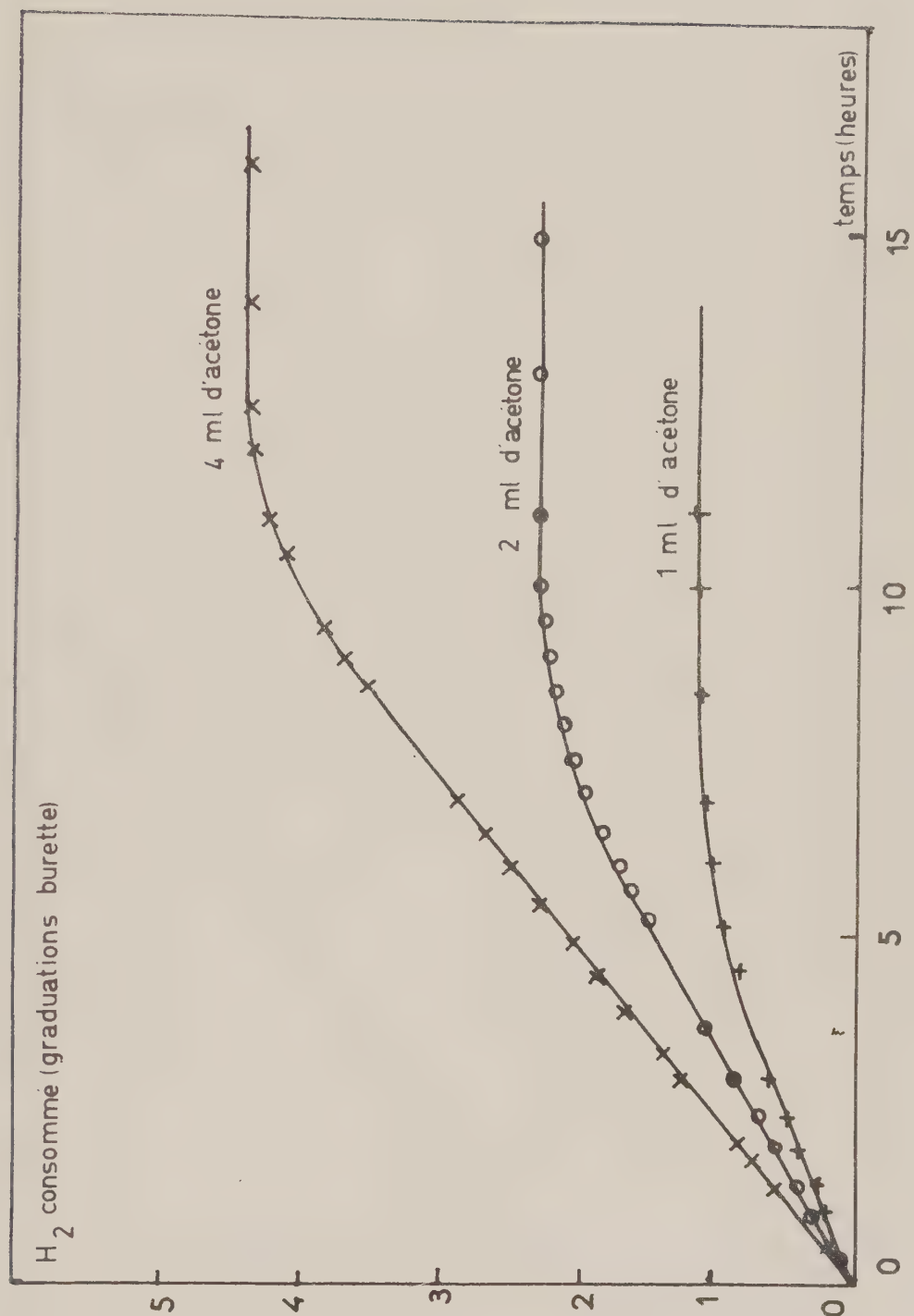


Figure 14 : Volume d'hydrogène consommé en fonction du temps.

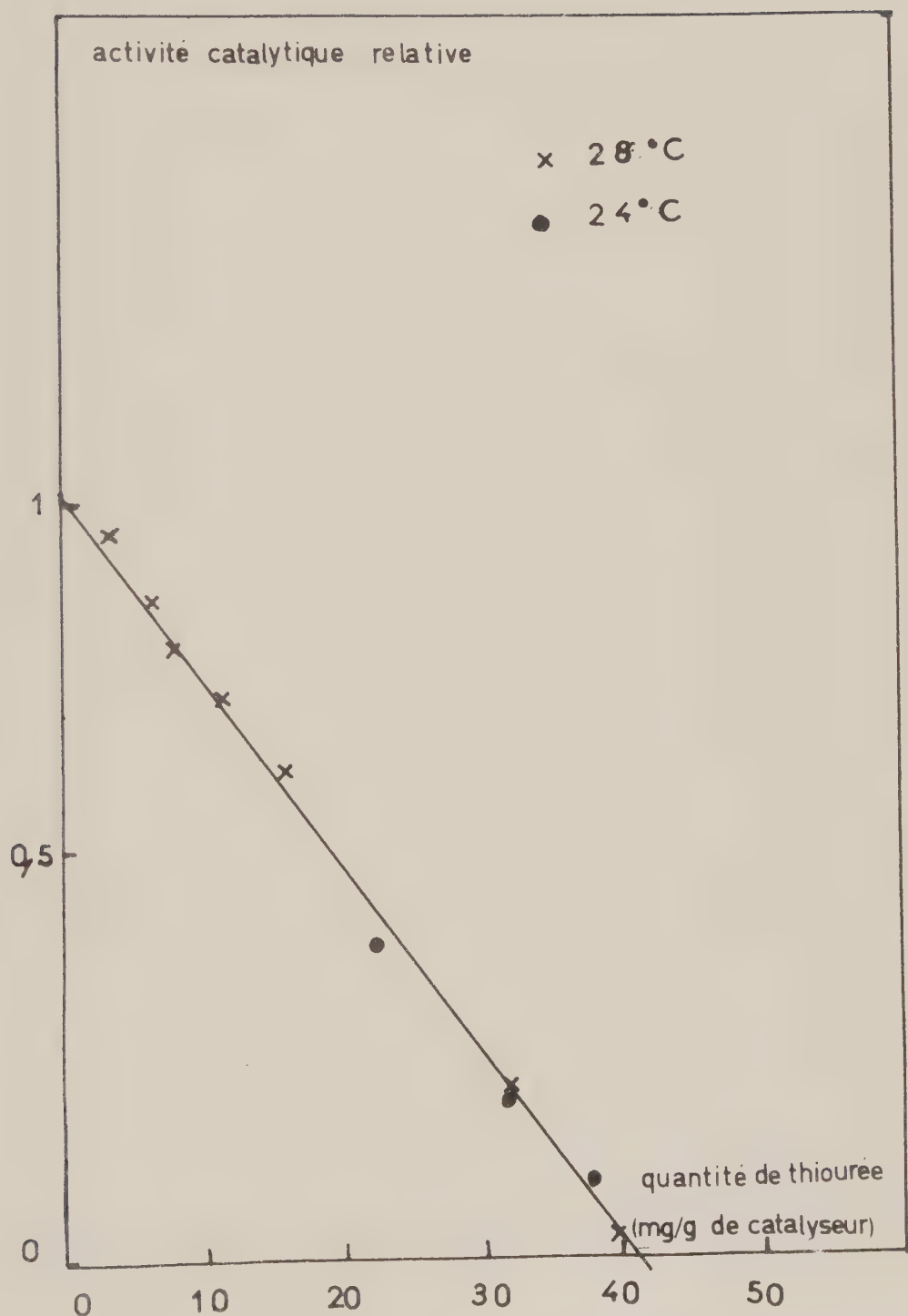


Figure 15a : Activité catalytique relative du nickel de Raney en fonction de la quantité de thiourée recouvrant le catalyseur.

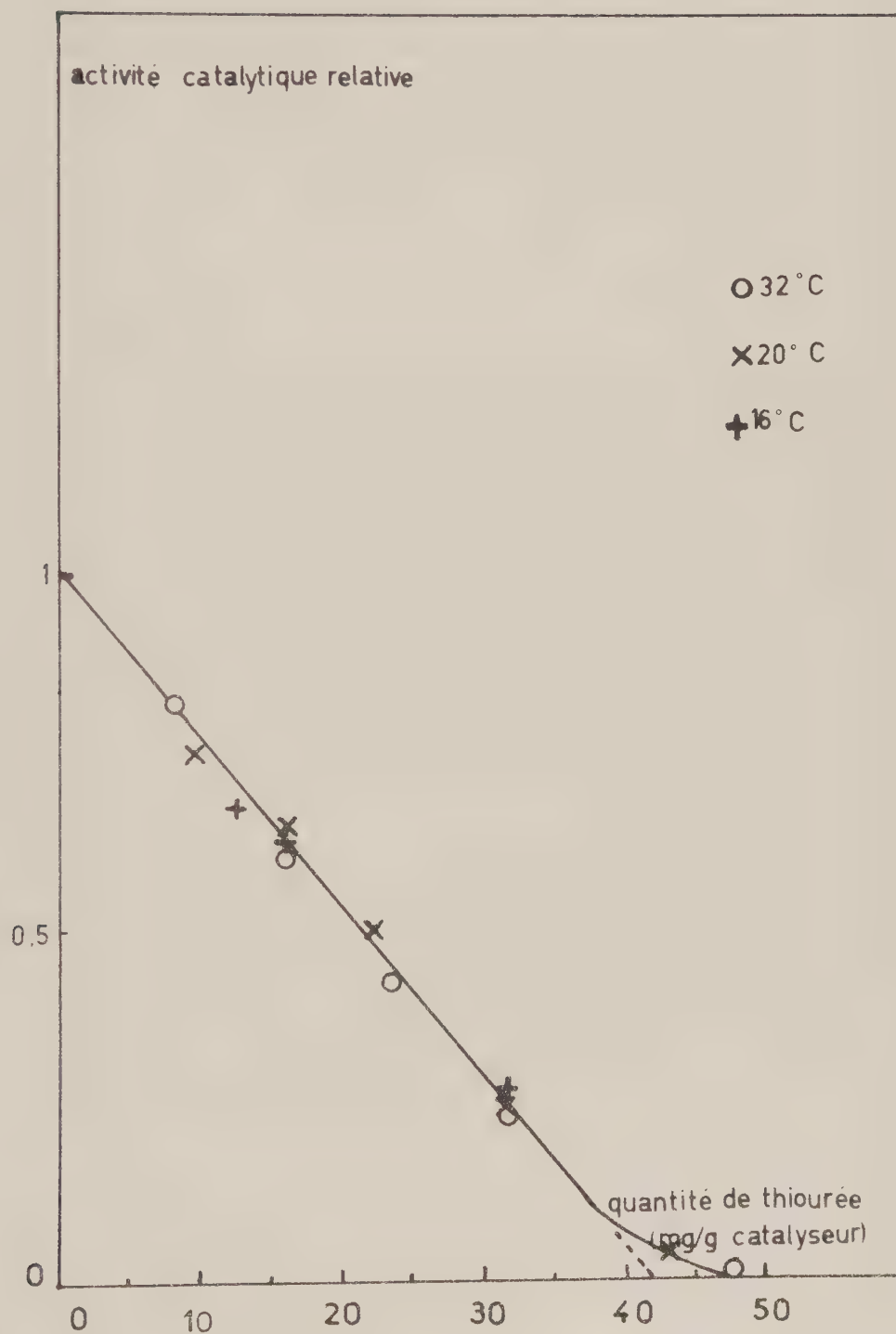


Figure 15b : Activité catalytique relative du nickel de Raney en fonction de la quantité de thiourée recouvrant le catalyseur.

la température (figures 15). L'extrapolation de cette droite à $a_R = 0$ donne la quantité de poison nécessaire pour saturer tous les sites actifs de la réaction. Or cette quantité est très inférieure à la quantité de poison nécessaire pour saturer tous les atomes superficiels du catalyseur. La quantité de thiourée qui inhibe totalement l'hydrogénation de l'acétone en présence de catalyseur est égale à 41,5 mg par gramme de catalyseur alors qu'il faut 175 mg par gramme de catalyseur pour saturer tous les atomes superficiels : la plupart des sites superficiels ne participent pas à la réaction.

IV. CONCLUSION.

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la quantité d'acétone irréversiblement adsorbée dans une gamme de vitesse variant dans un rapport 10 (2). L'acétone est miscible à l'eau en toutes proportions. L'hydrogène, en revanche, est très peu soluble dans l'eau (2 ml dans 100 ml d'eau à 20°C). L'hydrogène est donc le seul réactif pouvant diffuser dans la masse de la solution pendant la réaction.

Le mode opératoire utilisé permet d'éliminer cette hypothèse. L'agitation a pour but de répartir et d'homogénéiser les réactifs dans la solution. Nous avons utilisé une masse de catalyseur telle que la quantité de réactif à hydrogéner est proportionnelle par unité de temps à la masse du catalyseur.

Nous avons observé expérimentalement que l'activité catalytique relative a_R diminuait linéairement avec la fraction de surface empoisonnée. L'hydrogène ne diffuse pas dans les pores du catalyseur empoisonné car la courbe représentée sur les figures 15(a) et 15(b) est très différente des courbes-type obtenues lorsqu'il y a diffusion d'un réactif dans un catalyseur poreux empoisonné (39).

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

En poursuivant cette étude nous avons essayé d'analyser les paramètres mis en jeu par le catalyseur pendant la réaction. Au cours des différentes séries d'expériences, nous avons fréquemment étudié le nombre de sites superficiels du catalyseur ainsi que l'hydrogène fixé sur ceux-ci. Nous allons comparer les divers résultats obtenus.

I. ADSORPTION DE LA THIOUREE SUR LE NICKEL DE RANEY.

L'emploi de thiourée marquée au soufre 35 a permis de déterminer la quantité de thiourée nécessaire pour saturer tous les sites superficiels du catalyseur. La comparaison des isothermes d'adsorption de la thiourée marquée soit au soufre 35 soit au carbone 14 nous a montré que lors de l'adsorption le soufre se fixait à la surface du catalyseur. Si on suppose qu'un atome de soufre est adsorbé par un atome superficiel du nickel de Raney, le nombre d'atomes superficiels par gramme de catalyseur, déterminé à partir de l'aire spécifique de ce dernier, est égal au nombre d'atomes de soufre adsorbé, déterminé par des mesures de radioactivité.

II. ETUDE DE L'HYDROGENE DESORBE PAR LE CATALYSEUR VIERGE, PARTIELLEMENT OU TOTALEMENT RECOUVERT DE THIOUREE.

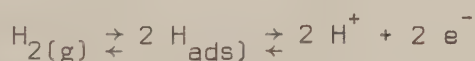
Les mesures des quantités d'hydrogène désorbé sous vide, après un traitement thermique nous ont montré que l'hydrogène n'est pas fixé avec la même énergie sur tous les sites superficiels du catalyseur. L'énergie nécessaire pour rompre cette liaison augmente avec la température. Lors de l'empoisonnement, la thiourée se fixerait d'abord sur les atomes superficiels les moins liés à l'hydrogène.

La différence entre la quantité d'hydrogène désorbé par le catalyseur vierge et celle désorbée par le catalyseur empoisonné à 100 % donne un nombre de sites superficiels par gramme de thiourée qui, aux erreurs expérimentales près, est égal à celui déterminé par les méthodes BET et radiochimique.

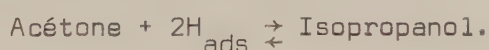
Pour les catalyseurs partiellement empoisonnés, le volume d'hydrogène désorbé donne un nombre de sites superficiels qui est supérieur à celui qui est théoriquement affecté par l'empoisonnement. Pour les faibles taux de recouvrement, la molécule de thiourée s'adsorberait sur plusieurs sites superficiels comme nous l'avons déjà supposé lors des mesures des quantités de thiourée marquée au carbone 14, adsorbée par le nickel de Raney. Pour ces faibles taux de recouvrement, les résultats expérimentaux ne nous permettent malheureusement pas de trouver une loi reliant la quantité de poison adsorbé à la quantité d'hydrogène désorbé sous vide et au nombre de sites superficiels affectés par l'empoisonnement.

III. HYDROGENE LIE AUX SITES SUPERFICIELS ET ACTIVITE CATALYTIQUE DU NICKEL DE RANEY.

La vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'acétone en présence de nickel de Raney, en phase aqueuse, augmente avec le pH de la solution (2). L'hydrogène serait soumis aux équilibres suivants (39) :



L'introduction d'ions OH^- déplacerait ces équilibres et favoriserait la formation d'hydrogène adsorbé sur les sites superficiels du catalyseur qui participerait à la réaction :



Or l'adsorption de la thiourée sur le catalyseur est une chimisorption très forte : le soufre déplace l'hydrogène préalablement fixé sur le nickel de Raney. Lors de l'empoisonnement, il y a donc une diminution de la concentration de l'hydrogène adsorbé sur le catalyseur ce qui expliquerait l'inhibition de la réaction.

Il a été montré que la vitesse de la réaction étudiée est proportionnelle à la quantité d'acétone irréversiblement adsorbée par le catalyseur bien qu'elle ne recouvre qu'un faible pourcentage (1 %) des atomes superficiels du catalyseur. Ce nombre très faible de sites actifs impliquerait la diffusion superficielle de l'hydrogène sur la surface du catalyseur (2). Cet hydrogène ne réagirait avec l'acétone qu'après s'être adsorbé sur les sites superficiels.

Pour un gramme de catalyseur nous avons vu qu'il fallait 41,5 mg de thiourée pour inhiber totalement la réaction et 175 mg de ce même poison pour saturer tous les sites superficiels du nickel de Raney : près de trois sites sur quatre ne participeraient pas à la réaction.

Si la réaction commence sur le catalyseur vierge, l'introduction d'une très faible quantité de thiourée dans le milieu réactionnel inhibera la réaction en s'adsorbant sur les sites qui sont les moins liés à l'hydrogène préalablement adsorbé par le catalyseur ou fixé sur ce dernier lors de la diffusion superficielle du gaz au cours de la réaction. Lorsque tous les sites actifs seront saturés par la thiourée, une nouvelle introduction de poison n'aura plus d'effets sur la vitesse de la réaction puisque celle-ci est totalement inhibée. Mais l'hydrogène déplacé par cette dernière introduction de thiourée est fortement lié au catalyseur. Cet hydrogène fortement lié ne jouerait aucun rôle pendant la réaction (41).

Au cours de la réaction d'hydrogénation en phase liquide de la méthyl-isobutyl-cétone, en présence de nickel de Raney empoisonné par l'iodure de potassium, seul l'hydrogène faiblement lié au catalyseur serait réactif (42).

IV. CONCLUSION.

L'activité catalytique du nickel de Raney semble liée à la force de la liaison Ni-H, H représentant un atome d'hydrogène adsorbé sur un site superficiel du catalyseur. Seuls les sites superficiels les moins liés à l'hydrogène catalyseraient la réaction.

Afin de déterminer le pourcentage de sites superficiels du nickel de Raney qui participent réellement à une réaction d'hydrogénation, il est donc nécessaire de doser les sites par un poison qui s'adsorbe très fortement sur le solide et de comparer la quantité de poison saturant tous les sites à la quantité de poison inhibant totalement la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAULING L., The nature of the chemical bond. Cornell. Univ. Press. Ithaca, 1960.
- (2) FOUILLOUX P., Thèse LYON 1969.
- (3) REPELIN M., Thèse CNAM, LYON 1971.
- (4) CSUROS Z., PETRO J., Acta Chimica Acad. Sci. Hung., 1959, 19, 319.
- (5) SASSOULAS R., Thèse LYON 1963.
- (6) JAMEY J.P., URBAIN H., TRAMBOUZE Y., Bull. Soc. Chim., 1966, 9, 2777.
- (7) BRUNAUER S., EMMET P.M., TELLER E.J., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- (8) BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- (9) FOUILLOUX P., RENOUPREZ A.J., MARTIN G.A., MORAWECK B., IMELIK B. PRETTRE M., J. Catalysis, 1972, 25, 212.
- (10) HERPIN A., Théorie du magnétisme, Presses Universitaires de France, 1968, page 213.
- (11) MARTIN G.A., DE MONTGOLFIER Ph., IMELIK B., Surface Sci., à paraître.
- (12) DELEPINE M., C.R. Acad. Sci. 1938, 205 C, 885.
- (13) BOUGAULT J., CATTELAINE A., CHABRIER P., Bull. Soc. Chim., 1940, 7(5), 48.
- (14) SOKOLSKII D.V. CHMONIVA V.P., Actes du 2ème Congrès International de Catalyse ; Editions Technip. PARIS, page 2733.
- (15) PAMFILOV A.V., PANCHUK O.E., Zhur. Prikl. Khim., 1959, 32(6), 1399.
- (16) EDWARDS J., Trans. Inst. Met. Finish., 1962, 39, 33.
- (17) ARIZMENOI L., MARTINEZ VILCHE V., Ann. Chim. 1968, 64, 708.
- (18) SALEH J.M., ROBERT M.W., KEMBALL C., Trans. Far. Soc., 1962, 58, 1642.
- (19) FRUMKIM A.M., DAMASQUIN B.B., Modern Aspects of Electrochemistry, Butterworths Editors LONDON, 1964, 3, 149.
- (20) PATRIKEEV V.V., BALANDIN A.A., KHIIDEKEL M.L., Isvst. Akad. Nauk. SSRR, 1958, 4, 411.
- (21) SCHUMAN D.J., J. Chim. Phys., 1967, 64, 1399.
- (22) KIPLING J.J., Adsorption from non electrolytes solutions, Academic Press, LONDON, NEW YORK, 1965, page 12.

- (23) FRIEDLANDER G., KENNEDY J.W., Chimie nucléaire et Radiochimie, Dunod Editeur PARIS, 1960, page 210.
- (24) MELANDER L., Isotope effects on reaction rates, Modern Concepts in Chemistry, Ronald Press Company, NEW YORK, 1960, page 15.
- (25) DALE W.M., DAVIS J.V., Radiat. Res., 1957, 7, 35.
- (26) LANGMUIR I., J. Amer. Chem. Soc., 1918, 10, 1361.
- (27) GRIFFITH I.J., HILL S.G., J. Chem. Soc., 1938, 717.
- (28) EDWARDS J., Trans. Inst. Met. Finish., 1962, 39, 44.
- (29) LLOPIS J., GAMBOA J.M., ARIZMENDIL, Proc. 9th Meeting Int. Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE), 1957, Butterhorths Editions LONDON, 1959, page 448.
- (30) PRETTRE M., C.R. Acad. Sci., 1967, 265C, 957.
- (31) KOKES R.J., J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5032.
- (32) JAMEY J.P., Thèse LYON 1962.
- (33) MANSVELD A.P.G., KIEBOOM W. Th., DE GROOT M., VAN BEKKUM H., Anal. Chem. 1970, 42 (7), 813.
- (34) MENARD J., Thèse LYON 1962.
- (35) MAXTED E.B., Advances in Catalysis, Academic Press N.Y., 1959, 3, 129.
- (36) HORNER L., REUTER H., HERMAN E., Justus Liebigs Ann. Chem., 1962, 660,
- (37) KISHIRA S., TERANISHI S., Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, 42, 270.
- (38) LEVERING D.R., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 77, 1515.
- (39) WHEELER A., Advances in Catalysis, Academic Press N.Y., 1959, 3, 309.
- (40) SOKOLSKAIA A.M. SOKOLSKII D.V., Kinet. Katal., 1965, 6, 658.
- (41) KISHIDA S., YOSHIRO T., TERANISHI S., Nippon Kagaku Zasshi., 1968, 89, 267.
- (42) KISHIDA S., KUBOMASTU T., TERANISHI S., Nippon Kagaku Zasshi., 1968, 89, 271.

Vu.

Les membres du jury :

J. Trousset

Paul Brunj

C. S. 7

~~Amat~~

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

D. G. M. E.

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 12 décembre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOLDIN

